

# THESES

présentées  
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
pour obtenir le  
TITRE d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

**Marcel BORREL**

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

## PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude physico-chimique des complexes  
métalliques de la 8-hydroxyquinoléine et de la  
2-méthyl-8-hydroxyquinoléine en relation avec  
leurs applications en chimie analytique

## DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Octobre 1952  
devant la Commission d'examen

JURY

MM. M. PRETTRE

Président

R. PÂRIS

J. COLONGE

} Membres

1952



T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir le

TITRE d'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Marcel BORREL

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

---

PREMIERE THESE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSICOCHEMIE DES  
COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES DE LA HYDROXY-  
8-QUINOLEINE ET DE LA METHYL-2-HYDROXY-8-  
QUINOLEINE, EN RELATION AVEC LEURS APPLICA-  
TIONS EN CHIMIE ANALYTIQUE.

---

DEUXIEME THESE.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

---

Soutenues le 30 OCTOBRE 1952 devant la Commission d'examen :

|        |      |              |           |
|--------|------|--------------|-----------|
| JURY : | M.M. | M. PRETTE    | Président |
|        |      | R. PARIS )   |           |
|        |      | (            | Membres   |
|        |      | J. COLONGE ) |           |



UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT  
DULAC  
VANEY  
MEUNIER,

MM. SIRE  
FROMAGEOT  
LOCQUIN  
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN,

Assesseur.

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

Professeurs.

III. LONGCHAMBON, Minéralogie.  
DOUIN, Botanique.  
DEJARDIN, Physique  
SOLLAUD, Zoologie  
THIBAUD, Physique expérimentale.  
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.  
THORAL, Géologie.  
DOEUVRE, Chimie organique.  
CORDIER, Physiologie  
PRETTRE, Chimie industrielle.  
KÜHNER, Botanique.  
COURTY, Chimie-Physique.  
MALECOT, Mécanique rationnelle.  
PÂRIS, Chimie minérale.  
AUMERAS, Chimie.  
BERNARD, Physique.  
VIRET, Géologie.  
COLONGE, Chimie.



Maître de Conférences honoraire .

M. MOURIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences et chargés de Cours.

|                                      |                              |
|--------------------------------------|------------------------------|
| M.M. MEUNIER, P., Chimie biologique. | Mme CHAIX, Chimie physiolog. |
| JANIN, Physique.                     | M. MENTZER, Chimie biolog.   |
| MOUSSA, Physique.                    | MAUTIER, Zoologie.           |
| NIGON, Zoologie.                     | BRACONNIER, Mathématiq.      |
|                                      | CUEILLERON, Chimie.          |

Chargés de Cours complémentaires.

M.M. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.  
PIERRON, Chimie.  
GARRIGUES, Botanique.  
Mme FIASSON, Zoologie.  
M.M. GAUTHIER, H., Géologie.  
MESNARD, Physique.  
PENNANEAC'H, Mathématiques.  
GAUTHIER, J., Chimie.  
STRIFFLING, Météorologie.  
PELLETIER, Géologie.  
MAZENOT, Géologie.  
MURET, Botanique.  
FIASSON, Zoologie.  
TRANCHAT, Physique.

Secrétaire.

M. ROUX.

---



A MON MAITRE

Monsieur René PARIS

Professeur à la Faculté des Sciences

de LYON.

Témoignage de ma respectueuse gratitude.



A MES PARENTS

A DENISE

Témoignage de ma profonde affection.



## I N T R O D U C T I O N .

-----=:O=:-----

Les réactifs organiques ont connu depuis plusieurs décades un grand développement : ils ont été employés d'abord pour la recherche qualitative puis pour le dosage de divers composés minéraux principalement. Ils ont acquis rapidement une importance considérable en chimie analytique et certains d'entre eux sont devenus des réactifs de choix dans l'analyse gravimétrique ou volumétrique; l'utilisation de la diméthylglyoxime pour la détermination du Nickel est un des exemples les plus classiques. L'intérêt des réactifs organiques est qu'ils possèdent souvent une grande sensibilité et une bonne spécificité, qualités que les analystes recherchent principalement et qui se trouvent rarement réunies.

Dans bien des cas il a été possible d'améliorer, grâce à ces réactifs, la rapidité et la précision des séparations et des dosages, de même que l'on pouvait plus facilement estimer les traces de substances.

En contrepartie, leur emploi généralisé trop hâtivement à la suite de données incomplètes, a conduit à des déboires et de nombreuses précisions restent encore à apporter, même dans le cas des substances les plus familières et susceptibles des utilisations les plus courantes.

Parmi ces réactifs organiques, la 8-hydroxyquinoléine est un de ceux qui ont été les plus étudiés depuis que HAHN et BERG l'utilisèrent pour la première fois en 1926. D'excellents livres ont résumé les nombreux travaux qui ont été publiés sur ce réactif quant à son utilisation, ses conditions et limites d'emploi. Désirant initialement utiliser l'oxine pour un cas bien précis, le dosage du vanadium, nous nous sommes aperçu que certains résultats obtenus ne cadraient pas avec les données décrites antérieurement et que des séparations qui semblaient possibles d'après ces données n'étaient pratiquement pas réalisables. Nous avons donc été amené à refaire une étude assez générale de ce réactif et des complexes précipités. Ceci nous a permis de

.../...



compléter certaines données insuffisantes et de corriger certaines inexactitudes de la littérature. En particulier nous verrons que, dans le cas des complexes obtenus avec les métaux des colonnes IV, V et VI de la classification périodique, la composition des précipités décrits était erronée. Parallèlement, nous avons étudié le dérivé substitué de l'oxine le plus simple : la 2 méthyl-8-hydroxyquinoléine; c'était une occasion de vérifier si l'on augmentait la spécificité et la sélectivité d'un réactif en introduisant des substituants à proximité de l'enchaînement fonctionnel.

Dans ce travail nous sommes toujours demeuré sur le terrain de la chimie analytique, même lorsque nous faisons appel aux méthodes physico-chimiques pour étudier la composition des précipités et leur domaine de précipitation. Nous remarquerons, une fois de plus, que la mise au point d'une méthode de dosage ou l'utilisation d'un réactif déterminé en vue d'une séparation, ne peuvent être résolus uniquement en se basant sur les prévisions de données antérieures, ils nécessitent, surtout dans le cas des réactifs organiques, une étude approfondie du précipité, de sa composition, de sa stabilité et des conditions exactes de précipitation en présence ou non de cations qui peuvent interférer.

L'exposé qui va suivre est divisé en six chapitres :

Après avoir rappelé succinctement, dans un premier chapitre, les travaux antérieurs se rapportant à l'oxine et à l' $\alpha$  méthyloxine ainsi qu'à leurs applications analytiques, nous avons donné dans le second chapitre, les résultats obtenus au cours de l'étude générale de la composition et de la stabilité à la chaleur des oxinates et des méthyloxinates.

Dans le chapitre III nous avons déterminé les domaines de précipitation des oxinates et méthyloxinates des cations bi et tripositifs, ainsi que leurs produits de solubilité. Le chapitre IV a trait plus spécialement aux domaines d'existence des composés obtenus avec le vanadium, le molybdène et le tungstène, composés qui se différencient nettement de ceux précédemment étudiés. Le chapitre V est plus spécialement consacré à l'étude critique de deux opérations analytiques : le dosage du vanadium par l'oxine, et la séparation molybdène - tungstène par ce réactif.



Enfin, notre étude expérimentale se termine par un sixième chapitre consacré à l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet des oxinates et méthylloxinates en solution chloroformique afin surtout de préciser dans quelle mesure les bandes d'absorption de ces complexes suivent la loi de BEER et sont, par conséquent, utilisables dans les dosages colorimétriques.

Ce travail a été effectué principalement au Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Catholiques et au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur PÂRIS. Je suis heureux, à cette occasion, de pouvoir exprimer ma profonde reconnaissance à mon Maître pour la sollicitude avec laquelle il a suivi ces recherches et pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner à propos de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à la Direction Générale de la Société d'Electrochimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine, qui a bien voulu marquer de l'intérêt pour ce travail et qui m'a autorisé à consacrer deux ans et demi à la poursuite de ces recherches. Je tiens en particulier à exprimer ma reconnaissance à Monsieur François GALL et à Monsieur BURGUBURU. Le Service Général des Recherches de cette Société m'a apporté son appui constant grâce auquel ce travail a pu être mené à bien. Je désire en remercier tout spécialement Monsieur LONG.

Que Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui a bien voulu accepter la présidence de mon Jury, et Monsieur le Professeur COLONGE trouvent ici l'expression de toute ma gratitude.

---



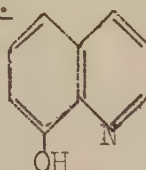
## CHAPITRE I.

-----:O=:-----

### TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR L'OXINE, L'α-METHYLOXINE ET LEURS APPLICATIONS ANALYTIQUES.

#### A. - OXINE.

La 8 hydroxyquinoléine



, communément ap-

pelée oxine, fut utilisée la première fois comme réactif analytique par HAHN (1) et par BERG (2). Depuis, l'oxine a été l'un des réactifs organiques les plus étudiés et les mieux connus; de très nombreuses publications ont paru au sujet de son emploi en analyse quantitative, principalement pour le dosage des cations et quelquefois des anions plus ou moins complexes. On ne peut résumer tous les travaux qui ont trait à ce réactif mais on en trouvera des exposés assez complets, principalement dans les livres suivants :

- Die analytische Verwendung von o-oxychinolin ("Oxin") und seiner Derivate de R. BERG (3).
- Organic Reagents de J.F. FLAGG (4).
- Organic Reagents de W. PRODINGER (5).
- Organic Analytical Reagents de F.J. WELCHER (6).
- Organic Reagents for Metals - HOPKIN & WILLIAM (7).

Une trentaine d'éléments peuvent être précipités par ce réactif mais sa principale utilisation reste le dosage de l'aluminium et du magnésium.

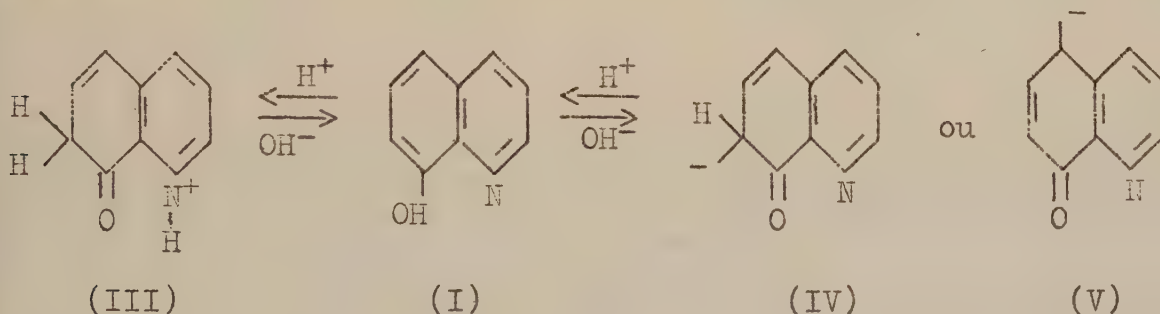
Pure, l'oxine fond à 75° et cristallise en aiguilles incolores; peu soluble dans l'eau, elle se dissout dans les solvants organiques tels que l'éthanol, l'acétone et surtout le chloroforme. Les solutions organiques d'oxine sont incolores alors que la solution aqueuse est jaune clair. D'après BERG (3), FLAGG (4) et PRODINGER (5), cette coloration jaune et le caractère amphotère de l'oxine seraient dus à l'équilibre entre les deux formes tautomères :



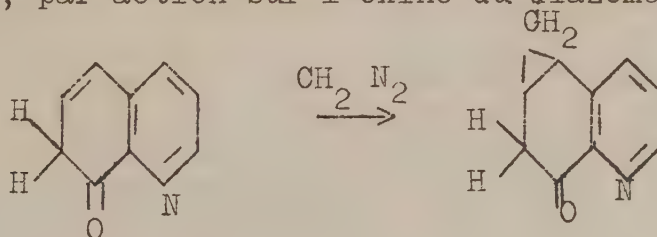


La forme (II) qui fait apparaître 5 valences pour l'atome d'azote du noyau quinoléine semble cependant inacceptable.

Plusieurs auteurs ont étudié et tracé le spectre d'absorption de l'oxine dans le but de déterminer la structure du composé en milieu aqueux pour diverses valeurs du pH, et dans les milieux organiques. En particulier, STONE & FRIEDMAN (8) ont déduit des spectres d'absorption dans l'ultra-violet les constantes d'ionisation de l'oxine et de ses dérivés substitués. Les spectres obtenus en milieu acide, neutre ou basique, sont nettement différents et ces auteurs suggèrent que les diverses structures qui sont dues aux variations de pH du milieu seraient les suivantes :

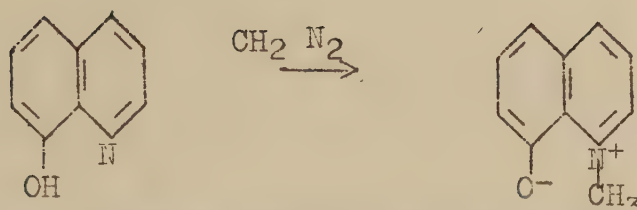


La forme IV qui apparaît en milieu alcalin a déjà été proposée par PIRRONE (9) à la suite d'une réaction de l'oxine sur le benzaldéhyde et l'ammoniaque et par CARONNA & SANSONNI (10) qui obtiennent, par action sur l'oxine du diazométhane, le composé :



Ce pendant, d'après SCHENKEL-RUDIN (11), lorsque la 8 hydroxyquinoléine est méthylée avec le diazométhane, on obtiendrait le dérivé N méthylé, représenté par une structure ionique dipolaire





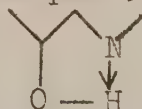
Toujours, suivant STONE & FRIEDMAN (8), c'est le groupement carbonyle qui est responsable de la large bande située entre 330 et 380  $m\mu$ , observée en milieu alcalin; cette bande pourrait être attribuée aux deux formes céto-tautomères IV et V. Dans l'infra-rouge, PHILLIPS & MERRIT (12,13) n'ont pu identifier aucun maximum dû à la liaison  $C=O$  aussi bien pour l'oxine que pour ses dérivés substitués, alors que SEGUIN (14) a pu mettre en évidence par des mesures de susceptibilités moléculaires de l'oxine dans les solvants tels que la pyridine, la quinoléine et le benzène, la forme I en équilibre avec la forme III



Bien qu'ils n'aient pu identifier cette liaison  $C=O$ , PHILLIPS & MERRIT (13) admettent que les spectres très différents en milieu acide ou basique sont dus à des changements de structure tels que les proposent STONE & FRIEDMAN.

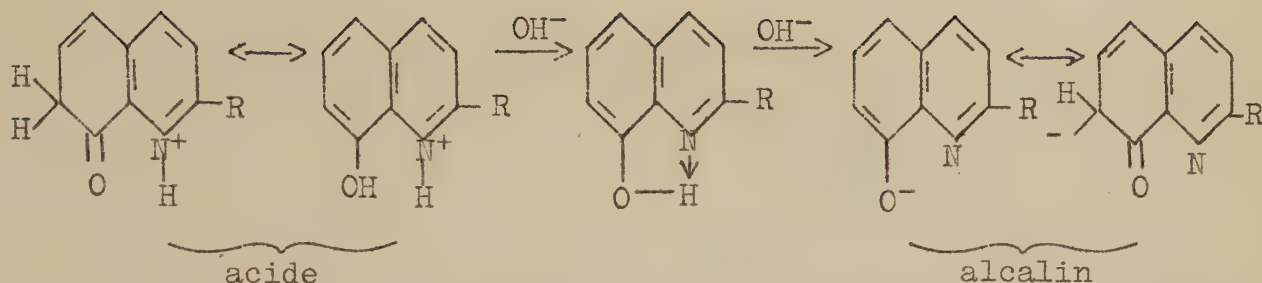
En milieu aqueux neutre le maximum d'absorption situé à 305 - 315  $m\mu$  est attribué (8) au noyau pyridinique et, puisque à  $pH = 4,0$  et à  $pH = 10$  les spectres sont sensiblement identiques, des formes identiques doivent exister dans les milieux acide et basique.

PHILLIPS et ses collaborateurs (15) ont étudié aussi les spectres d'absorption dans l'ultra-violet d'un certain nombre de dérivés substitués de l'oxine, les substituants étant des groupements plus ou moins importants situés en  $\alpha$  par rapport à l'atome d'azote. Ils admettent que l'oxine a une structure plane, qu'elle est constituée en milieu neutre par 3 noyaux, le troisième étant constitué par le cycle :



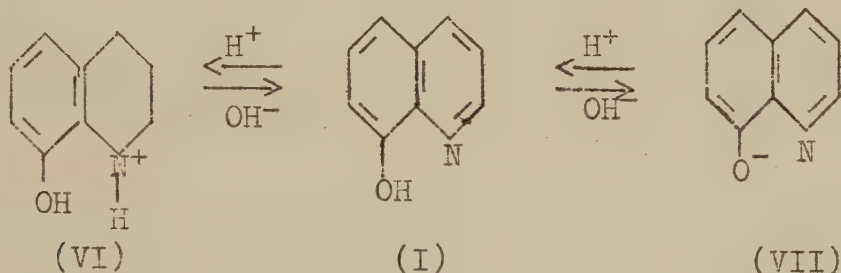
la bande située à 319  $m\mu$  et qui apparaît uniquement en milieu acide pourrait correspondre à une liaison  $N^+-H$ . Ces auteurs écrivent les différentes formes de l'oxine et de ses dérivés substitués dans les divers milieux :



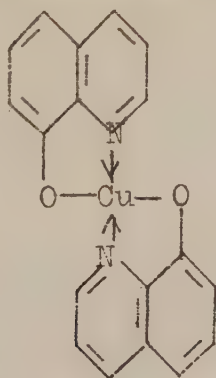


Ces structures proposées furent confirmées par le fait que les 8-méthoxyquinoléines correspondantes donnent les mêmes spectres en solution neutre ou acide; en effet, il n'y a plus de possibilités pour de tels changements de structures.

Les structures semi-quinoniques ne sont cependant pas écrites par LACROIX (16) qui admet les équilibres suivants entre l'oxine et les ions oxinium (IV) ou (VII) oxinate :

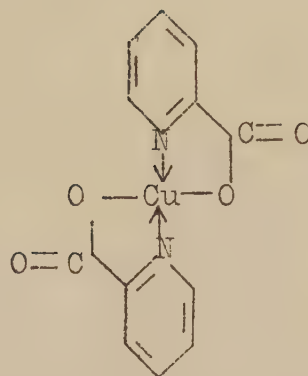
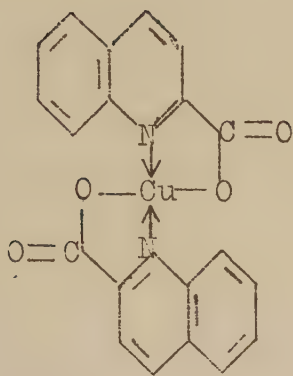


Cette conception est certainement incomplète puisqu'elle néglige les divers équilibres de tautomérisation préconisés par PHILLIPS et ses collaborateurs (15), mais on peut considérer que l'ion oxinate (VII) rend mieux compte de la formation des oxinates qu'on a l'habitude d'écrire sous la forme de composés chélatés du type



analogue aux chélates obtenus avec les acides ~~α~~-quinaldique et picolique.





On retrouve dans tous ces chélates le cycle pentatomique de l'oxine en solution neutre fermé par sa liaison hydrogène: les spectres des chélates métalliques et des 8-hydroxyquinoléines sont sensiblement identiques (15).

Même s'il en soit, l'oxine peut être considérée comme un ampholyte, mais dont les fonctions acide et base sont très faibles. Les constantes d'ionisation des deux fonctions ont été déterminées par différents auteurs (3), (8), (13), (16), (17). Suivant BERG (3) le point isoélectrique est situé à pH = 7,2 et pour cette valeur la solubilité est minimum : 0,520 g/l.

La formation des sels complexes internes de l'oxine avec les cations métalliques, quelle que soit leur structure, est fonction du pH du milieu réactionnel. Plusieurs auteurs, en particulier GOTO (18), FLECK & WARD (19), (20) ont déterminé le domaine où la précipitation des oxinates est quantitative, valeurs que nous retrouvons dans le tableau désormais classique : (Tableau I).

Bien que ce tableau suggère des séparations possibles de cations, nous verrons, à la suite de nos résultats, que ces séparations ne sont pas toujours possibles et qu'en dehors des phénomènes de coprécipitation mis en évidence par MOYER & REMINGTON (21), nous montrerons que ces domaines de précipitation qui ont été établis pour une concentration déterminée en cation considéré ne rendent pas suffisamment compte de la zone de précipitation.

Comme presque tous les oxinates précipitent en milieu neutre, légèrement acide ou alcalin, d'autres séparations ont été rendues possibles en opérant en présence d'agents complexants : cyanures, tartrates, etc..... Enfin, comme certains oxinates sont solubles dans le chloroforme, leur extraction par ce solvant en milieu de pH contrôlé, a été utilisée par MOELLER (22) et par LACROIX (16) comme moyen de séparation.



T A B L E A U I.

| Métal      | pH de début de<br>précipitation | Domaine où la précipi-<br>tation est complète. |
|------------|---------------------------------|------------------------------------------------|
| Aluminium  | 2,8                             | 4,2 - 9,8                                      |
| Antimoine  |                                 | >1,5                                           |
| Bismuth    | 3,5                             | 4,5 - 10,5                                     |
| Cadmium    | 4,0                             | 5,4 - 14,6                                     |
| Calcium    | 6,1                             | 9,2 - 13                                       |
| Cérium III |                                 |                                                |
| Chrome III |                                 | Faiblement basique                             |
| Cobalt     | 2,8                             | 4,2 - 11,6                                     |
| Cuivre     | 2,2                             | 5,3 - 14,6                                     |
| Fer III    | 2,4                             | 2,8 - 11,2                                     |
| Gallium    |                                 | Environ 6 - 8                                  |
| Indium     |                                 | 11. - 4,5                                      |
| Magnésium  | 6,7                             | 9,4 - 12,7                                     |
| Manganèse  | 4,3                             | 5,9 - 10                                       |
| Molybdène  |                                 | 3,6 - 7,3                                      |
| Nickel     | 2,8                             | 4,3 - 14,6                                     |
| Palladium  |                                 | Milieu HCl dilué                               |
| Plomb      | 4,8                             | 8,4 - 12,3                                     |
| Thorium    | 3,7                             | 4,4 - 8,8                                      |
| Titane     | 3,5                             | 4,8 - 8,6                                      |
| Tungstène  |                                 | 5,0 - 5,7                                      |
| Uranium    | 3,1                             | 4,1 - 8,8                                      |
| Vanadium   |                                 | Environ 4 à 5                                  |
| Zinc       | 2,8                             | 4,6 - 13,4                                     |
| Zirconium  |                                 | Environ 4 - 5.                                 |

Lorsque les oxinates ont été séparés, on dispose de plusieurs méthodes pour leur dosage; nous ne résumerons ici que les principales :

### 1) Gravimétrie.

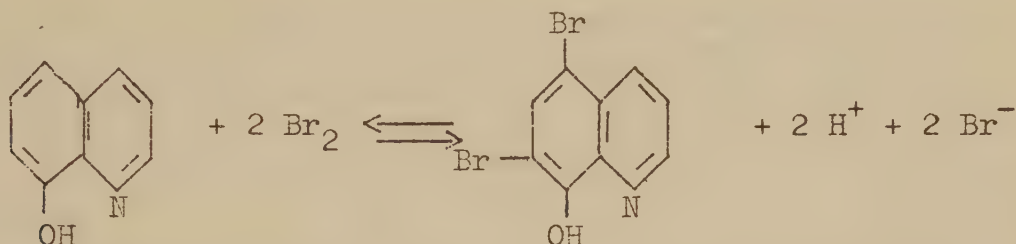
α) L'oxinate précipité est séché à l'étuve à une température déterminée, puis pesé soit sous forme hydratée, soit sous forme anhydre.

β) L'oxinate est calciné et le cation pesé à l'état d'oxyde. La calcination directe n'est pas recommandée, elle est longue et peut entraîner des pertes de volatilisation. On calcine soit sous courant d'ammoniac, soit en recouvrant le précipité d'acide oxalique : l'oxine libérée distille (23).



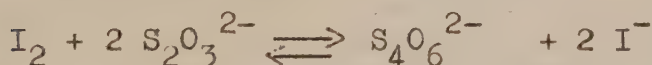
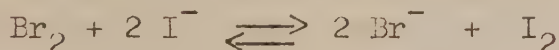
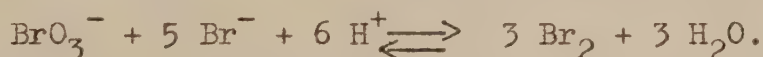
## 2) Volumétrie.

L'oxinate, après libération de l'oxine par dissolution dans un acide fort tel que HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, peut être titré quantitativement par bromatométrie suivant l'équation :



La bromuration peut être utilisée pour le dosage de presque tous les oxinates qui ont une composition bien définie. L'étude thermogravimétrique d'un certain nombre d'entre eux nous a permis de préciser ceux qui sont susceptibles d'un tel dosage. Certains possédant une composition bien définie ne peuvent être dosés par volumétrie; par exemple, lorsque le cation est susceptible de réagir avec les réactifs de bromuration ou les indicateurs de fin de bromuration; tel est le cas, par exemple, du Vanadium, du Fer III, du Cuivre etc..... Lorsque le dosage est possible, on opère généralement en présence d'un excès de brome, cet excès étant titré par iodométrie; l'excès de brome libère l'iode de l'iodure et cet iode est dosé par le thiosulfate.

On peut résumer ainsi les réactions successives :

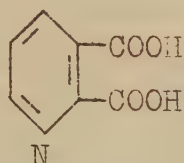


On utilise le plus souvent des solutions titrées 0,1 N, mais dans le cas de semi-microdosages on peut utiliser des solutions titrées 0,02 N.

Beaucoup d'autres méthodes volumétriques ont été proposées et peuvent être appliquées au dosage des oxinates. Parmi celles-ci nous citerons encore : l'oxydation par les sels cériques qui donne des réactions non stœchiométriques mais qui sont reproductibles en milieu perchlorique (24),(25); l'oxydation par



le permanganate qui conduit à l'acide quinoléique :



(26), (27).

De même, l'oxydation chromique permet de brûler la molécule d'oxine et de doser le  $\text{CO}_2$  libéré par microgazométrie selon la technique mise au point par VAN SLYKE et ses collaborateurs (28).

### 3) Colorimétrie.

La colorimétrie a été employée dans de nombreux cas, spécialement pour le microdosage du magnésium. Une première méthode (29), (30) consiste à comparer la coloration bleue que donne l'oxine avec les acide phosphomolybdotungstiques. Une autre utilise la formation de colorants azoïques avec l'acide sulfanilique, l'acide naphthionique etc..... par copulation avec l'oxine (31), (32), (33) etc..... Enfin, on peut encore doser l'oxine par colorimétrie avec les ions ferriques (34), (35), (36), (37), etc.....

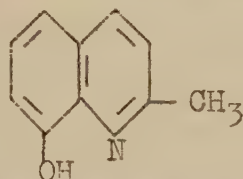
### B. - METHYLOXINE.

Désirant augmenter la sensibilité et la sélectivité de l'oxine en tant que réactif, BERG (3), le premier, a envisagé et étudié l'introduction de substituants sur le noyau quinoléine de l'oxine :  $\text{SO}_3\text{H}$ , Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , etc.....; il a admis par exemple, que la 5-7 dibromo-oxiné est un réactif plus spécifique du Fer, du Cuivre et du Titane. Par la suite, GUTZEIT & MONNIER (38), (39), puis BOYD et ses collaborateurs (40) ont étudié un grand nombre de dérivés 5-7 aryl-azo de l'oxine; en augmentant le nombre de substituants sur le noyau quinoléine ou sur le noyau arylique copulé, on arrive à augmenter la sélectivité pour la caractérisation des cations, mais il ne semble pas que les réactifs obtenus puissent être considérés comme plus spécifiques. Il est difficile, sinon impossible, de dire que c'est bien l'enchaînement fonctionnel de l'oxine qui entre en ligne de compte pour la formation des chélates insolubles. En effet, BOYD et ses collaborateurs (40) constatent par exemple, que le réactif  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{oxine}$  est spécifique des ions  $\text{Pd}^{++}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,



$\text{VO}_3^-$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , mais on peut se demander si la réaction colorée avec  $\text{V}^{5+}$  n'est pas due simplement à la présence du groupement benzidine plutôt qu'au noyau oxine. Il est vraisemblable que les autres groupements fonctionnels  $-\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$  et même arylazo sont capables de former dans ces conditions avec certains ions des complexes métalliques insolubles et colorés, ainsi que l'a montré SPECKLIN (41).

MERRITT & WALKER (42) étudiant un composé plus simple : la 2-méthyl 8-hydroxyquinoléine (8 hydroxyquinaldine ou  $\alpha$ -méthyloxine) c'est-à-dire l'oxine possédant un substituant méthyle en position  $\alpha$  de l'atome d'azote,



ont mis en évidence le fait remarquable que la méthyloxine ne donne pas de composé insoluble avec les ions  $\text{Al}^{3+}$  alors que ce réactif précipite tous les autres cations qui sont déjà précipités par l'oxine. Pour ces auteurs, la grosseur de la molécule est un facteur déterminant, les molécules les plus grosses ne réagissant pas avec les ions plus petits. IRVING, BUTLER & RING (43) ont insisté aussi sur le rôle prépondérant de cet empêchement stérique, mais tout particulièrement sur la position du substituant plus que sa grosseur.

Comme l'oxine, l'  $\alpha$ -méthyloxine permet de doser les cations soit par gravimétrie, soit par volumétrie : la bromuration se fait dans les mêmes conditions et on obtient le dérivé di-bromé en 5 et 7.



## C H A P I T R E    I I .

-----:O=:-----

### ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES OXINATES ET METHYLOXINATES .

Si, jusqu'à présent, les oxinates ont fait l'objet de nombreux travaux de chimie analytique quant à l'utilisation de ces composés pour le dosage gravimétrique, volumétrique ou colorimétrique des cations et certains anions, les auteurs se sont surtout attachés à l'étude des modalités de précipitation de ces complexes internes, et il n'existe pas encore beaucoup de données sur leur composition et leur structure. R. BERG (3) qui, le premier en a donné une revue d'ensemble assez détaillée, a surtout établi la composition de ces oxinates par les méthodes d'analyse en dosant dans ces précipités la partie organique et le cation.

Les méthyloxinates, par contre, sont très peu connus et depuis le travail de MERRITT & WALKER (42) qui signalait, pour la première fois, que la méthyloxine ne donnait pas de composé insoluble avec le cation  $Al^{3+}$ , il n'a été publié aucun renseignement sur la composition et le degré d'hydratation de ces complexes.

Dans ce chapitre nous étudierons plus spécialement la stabilité à la chaleur des oxinates et méthyloxinates. Jusqu'à présent on ne possède que quelques études très fragmentaires sur la stabilité thermique des oxinates et aucune pour les méthyloxinates. Ce travail nous a permis d'apporter, dans plusieurs cas, des rectifications indispensables aux techniques de précipitation et de séchage des oxinates et méthyloxinates, ainsi que des précisions sur les formules qu'il convient de leur attribuer, ceci plus spécialement pour les composés obtenus avec certains cations complexes.

Cette étude fut effectuée par analyse thermogravimétrique.



## A. - APPAREIL ET TECHNIQUE UTILISÉS.

### 1) Thermobalance.

La thermobalance Chevenard (construite par la Aciéries d'Imphy) est l'appareil idéal pour réaliser une pesée continue en fonction du temps et pour des températures fixes ou variables. Nous ne rappellerons que très brièvement le principe de cet instrument très répandu aujourd'hui.

Le fléau de la balance est constitué par une tige suspendue par deux fils de tungstène qui réalisent une articulation sans frottement solide. Les deux bras du fléau sont inégaux; à l'extrémité du bras le plus long est fixé un petit miroir circulaire concave. Derrière celui-ci un contre-poids mobile permet d'obtenir au début de chaque opération la position désirée du fléau. L'extrémité du petit bras soutient, par un fil de tungstène, une tige de quartz lestée dont la partie supérieure peut supporter un creuset. Cette tige pénètre librement à l'intérieur d'un four électrique vertical, placé au-dessus de la balance; cette dernière est ainsi soustraite aux courants d'air chaud. Deux amortisseurs à huile empêchent la tige de quartz d'acquiescer un mouvement pendulaire. Une variation de masse du produit placé dans le creuset incline le fléau et l'image ponctuelle d'une source lumineuse réfléchi par le miroir subit un déplacement vertical qu'on peut admettre proportionnel à la variation de masse par approximation des petits angles. La sensibilité d'un tel dispositif est réglable par déplacement du centre de gravité de l'équipage au moyen d'un contre-poids : comme ordre de grandeur on choisit souvent la sensibilité correspondant au déplacement du spot lumineux de 50 mm. environ pour 100 milligrammes de surcharge. Le spot lumineux inscrit la courbe de variation de poids sur un papier photographique enroulé sur un cylindre vertical animé d'une vitesse de rotation uniforme grâce à un mouvement d'horlogerie. Nous avons utilisé en général la vitesse d'un tour en 3 heures; lorsque cette durée était insuffisante pour l'enregistrement complet du phénomène étudié, on maintenait le cylindre de rotation plus longtemps et les différents tronçons de courbe s'enregistraient les uns en-dessous des autres. Il était naturellement très facile de les remettre ensuite bout à bout, ce qui a été fait pour la plupart des courbes qui seront données plus loin.

Lorsque les expériences sont faites à température régulièrement croissante, celle-ci est repérée de temps en temps par un couple thermoélectrique ou un thermomètre dont le réservoir est placé au voisinage immédiat du creuset, sans le toucher;



des traits de repère correspondant à ces températures peuvent alors être marqués sur l'enregistrement au moyen d'un vibreur automatique qui démasque, à côté du spot, un faisceau lumineux plus large.

Le chauffage du creuset est réalisé au moyen d'un four tubulaire à résistance pouvant être déplacé verticalement au moyen de glissières et équilibré par un contre-poids. Ce four est muni d'un dispositif de régulation permettant soit de le maintenir à température constante, soit de faire décrire un cycle thermique imposé.

## 2) Mode opératoire.

On pèse, dans le creuset en "aluminite" de la thermobalance, une quantité d'oxinate ou de méthyloxinate telle que sa décomposition totale nous donne une perte de poids de 360 à 380 mg. au maximum, ce qui correspond à 180 mm. environ de déviation enregistrée. Le régulateur du four est ajusté de façon à obtenir une montée linéaire de température de 3° par minute jusqu'à 700°, au minimum. Le cylindre sur lequel s'enregistre la courbe de variation de poids, effectue un tour toutes les 3 heures, mais les courbes reproduites ci-après correspondant généralement à deux tours de cylindre, sont en réalité obtenues en ajoutant deux segments de courbes bout à bout. La variation de poids est étalonnée à chaque expérience sur le papier; 200 mg. donnant un déplacement 104,5 mm., on voit que 1 mm. équivaut à 1,93 mg. En raison des déformations du papier au cours du développement et du séchage, on ne peut espérer une précision supérieure à 1 mg. Quant aux températures caractéristiques évaluées par interpolation entre les pointés, elles sont connues à  $\pm 2^\circ$  près environ.

## B. - ETUDE DES OXINATES.

### 1) Préparation.

Nous avons limité notre étude aux composés des métaux suivants : Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, Th, V, Mo et W.

Nous n'avons pas repris l'étude de l'oxinate de calcium déjà faite par PELETIER & DUVAL (44); par contre, pour beaucoup d'autres nous n'arrivons pas toujours aux mêmes conclusions que DUVAL et ses collaborateurs.



Les solutions de cations étudiés, d'une manière générale, étaient 0,05 M ou 0,033 M. Elles étaient préparées à partir des sels R.P. et dosées au préalable par les méthodes volumétriques ou gravimétriques classiques; un deuxième dosage était effectué par précipitation de l'oxinate au pH convenable, filtration sur creuset filtrant Pyrex. L'oxinate précipité était ensuite dosé soit par bromatométrie après redissolution dans HCl 3 N lorsque le cation précipité n'interfère pas avec les réactifs du dosage volumétrique, soit par gravimétrie, par exemple, pour l'oxinate ferrique ou l'oxinate de vanadium. Les résultats obtenus avec les méthodes classiques concordent parfaitement avec les résultats obtenus par précipitation de l'oxinate.

Sauf pour les oxinates de Zr et V, tous les autres oxinates préparés pour l'analyse thermogravimétrique l'ont été de la manière suivante :

On prélève une quantité de solution 0,05 M ou 0,033 M correspondant à 1,5 - 2 g. d'oxinate. On dilue cette solution sensiblement neutre et on ajoute une quantité correspondante d'oxine en solution 0,1 M dans HCl 0,2 N. Dans la plupart des cas, le milieu est trop acide pour que l'oxinate précipite dans ces conditions. On chauffe alors à 60-70°, neutralise l'acidité apportée par la solution chlorhydrique d'oxine par de la soude tout en agitant, puis on tamponne à un pH voisin de 7 par une solution d'acétate d'ammonium à 10 %. On porte à l'ébullition 2 à 3 minutes, et maintient à 80-90° au bain de vapeur pendant  $\frac{1}{2}$  heure. Dans ces conditions, le précipité décante très bien et la filtration sur creuset Pyrex n° 4 est rapide. L'oxinate est ensuite lavé deux fois par décantation à l'eau chaude puis passé sur le creuset et lavé à l'eau bouillante jusqu'à élimination complète de l'excès d'oxine (test aux ions ferriques). Le précipité est ensuite séché sur le creuset filtrant par aspiration d'air à la température ordinaire, l'air étant filtré au préalable sur coton. Le séchage dure de 24 à 48 heures, et dans ces conditions de dessiccation, on peut espérer obtenir des hydrates stables à la température ordinaire.

Les oxinates ainsi préparés sont soumis à l'analyse thermogravimétrique suivant la technique décrite plus haut.

## 2) Résultats.

Nous ne donnerons ici qu'un bref résumé de nos résultats qui ont fait l'objet d'un Mémoire plus détaillé (45). Dans un premier paragraphe nous avons rassemblé toutes les caractéristiques des oxinates des métaux bi et trivalents qui sont bien



définis et de formule simple . Dans le second paragraphe nous donnerons quelques indications sur ceux des métaux appartenant aux groupes IV, V, VI de la classification périodique, c'est-à-dire ceux de Ti, Zr, V, Mo, W et Th, dont les formules et le comportement sont plus complexes.

### α) Oxinates des cations bi et trivalents.

Pour plus de commodité et de clarté, nous avons groupé dans le tableau II les résultats obtenus par dépouillement des courbes d'analyse thermogravimétrique. Dans ce tableau, ainsi que dans les suivants, le pourcentage de métal "trouvé" correspond à celui que l'on calcule d'après les ordonnées des paliers d'une ou plusieurs courbes de pyrolyse; la température indiquée en regard se rapporte au point pour lequel le calcul a été fait. Pour chaque oxinate nous avons fait en général au moins trois courbes de pyrolyse mais nous n'avons reproduit (fig. 1 à 4) que l'une d'entre elles; lorsque dans le tableau figurent plusieurs valeurs en regard d'une même formule, celles-ci se rapportent à des courbes différentes et nous avons ainsi une idée de la reproductibilité des essais.

Tous les oxinates des cations bivalents sont des di-hydrates lorsqu'on les sèche à température ordinaire dans un courant d'air. Contrairement à ce qui avait été dit par BERG, l'oxinate de Mg n'est pas un tétrahydrate mais bien un dihydrate; il est le seul qui, anhydre, se décompose lentement à une température supérieure à 120° suivant :



Tous les autres sont stables jusqu'à une température au moins égale à 300°. Chauffés plus fortement, ils se décomposent lentement suivant un processus mal défini et conduisent à l'oxyde métallique. Seul, l'oxinate de Cu passe par un stade intermédiaire correspondant sensiblement au composé  $\text{Cu O}$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ .

Les oxinates des cations trivalents se comportent vis à vis de la température d'une manière légèrement différente; s'ils ne donnent pas d'hydrates, sauf pour le thallium III qui possède un monohydrate d'ailleurs peu stable, on ne peut les obtenir anhydres par simple **séchage** à température ordinaire. Leur dessiccation n'est effective qu'à 100° C au moins. L'oxinate de thallium anhydre possède un domaine de stabilité très peu étendu puisque dès 165° il commence à se décomposer rapidement; il est d'ailleurs le seul à conduire au métal Tl très divisé. Les oxinates de Ni, Co et Fe laissent bien apparaître le métal de façon transitoire, mais l'oxydation dans le four de la thermobalance est très rapide à 700° pour ces métaux.



T A B L E A U II.

| Composé                                                               | % métal<br>théorique | % métal<br>trouvé | Tempéra-<br>ture<br>°C | Courbe<br>N° |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------|------------------------|--------------|
| Mg (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 6,97                 | 7,04              | 122                    | 1 et<br>1a   |
|                                                                       |                      | 7,01              | 122                    |              |
| Mg (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 7,78                 | 7,92              | 201                    |              |
|                                                                       |                      | 7,95              | 210                    |              |
|                                                                       |                      | 8,10              | 375                    |              |
| Cu (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 16,39                | 16,26             | 59                     | 2            |
|                                                                       |                      | 16,30             | 60                     |              |
| Cu (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 18,07                | 17,91             | 303                    |              |
|                                                                       |                      | 17,98             | 304                    |              |
| Zn (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 16,78                | 16,66             | 72                     | 3            |
| Zn (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 18,49                | 18,43             | 305                    |              |
| Cd (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 25,74                | 25,58             | 116                    | 4            |
| Cd (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 28,06                | 27,94             | 345                    |              |
| Mn (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 14,48                | 14,57             | 117                    | 5            |
| Mn (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 16,01                | 16,12             | 320                    |              |
| Ni (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 15,82                | 15,19             | 123                    | 6            |
| Ni (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 16,92                | 16,81             | 340                    |              |
| Co (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O | 15,38                | 15,20             | 115                    | 7            |
| Co (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>                    | 16,97                | 16,80             | 306                    |              |
| Fe (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>                    | 11,44                | 11,44             | 100 - 336              | 8            |
|                                                                       | 11,44                | 11,39             | 100 - 335              |              |
| Al C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> NO) <sub>3</sub>                     | 5,93                 | 5,82              | 375                    | 9            |
|                                                                       | 5,93                 | 5,88              | 372                    |              |
| Tl (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O   | 31,2                 | 31,18             | 44                     | 10 et        |
| Tl (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>                    | 32,10                | 32,18             | 150 - 165              | 10a          |



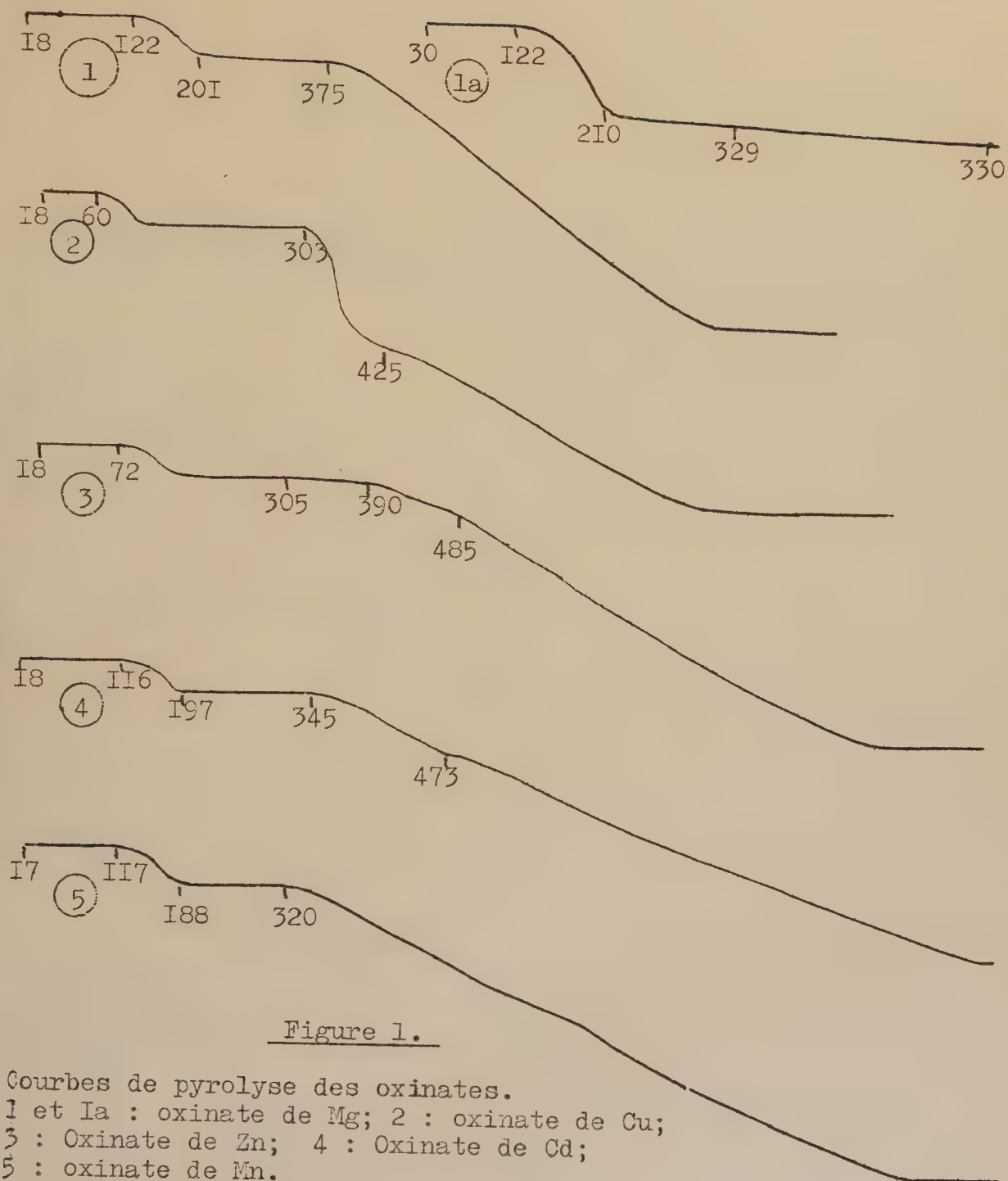


Figure 1.

Courbes de pyrolyse des oxinates.

1 et 1a : oxinate de Mg; 2 : oxinate de Cu;  
 3 : Oxinate de Zn; 4 : Oxinate de Cd;  
 5 : oxinate de Mn.



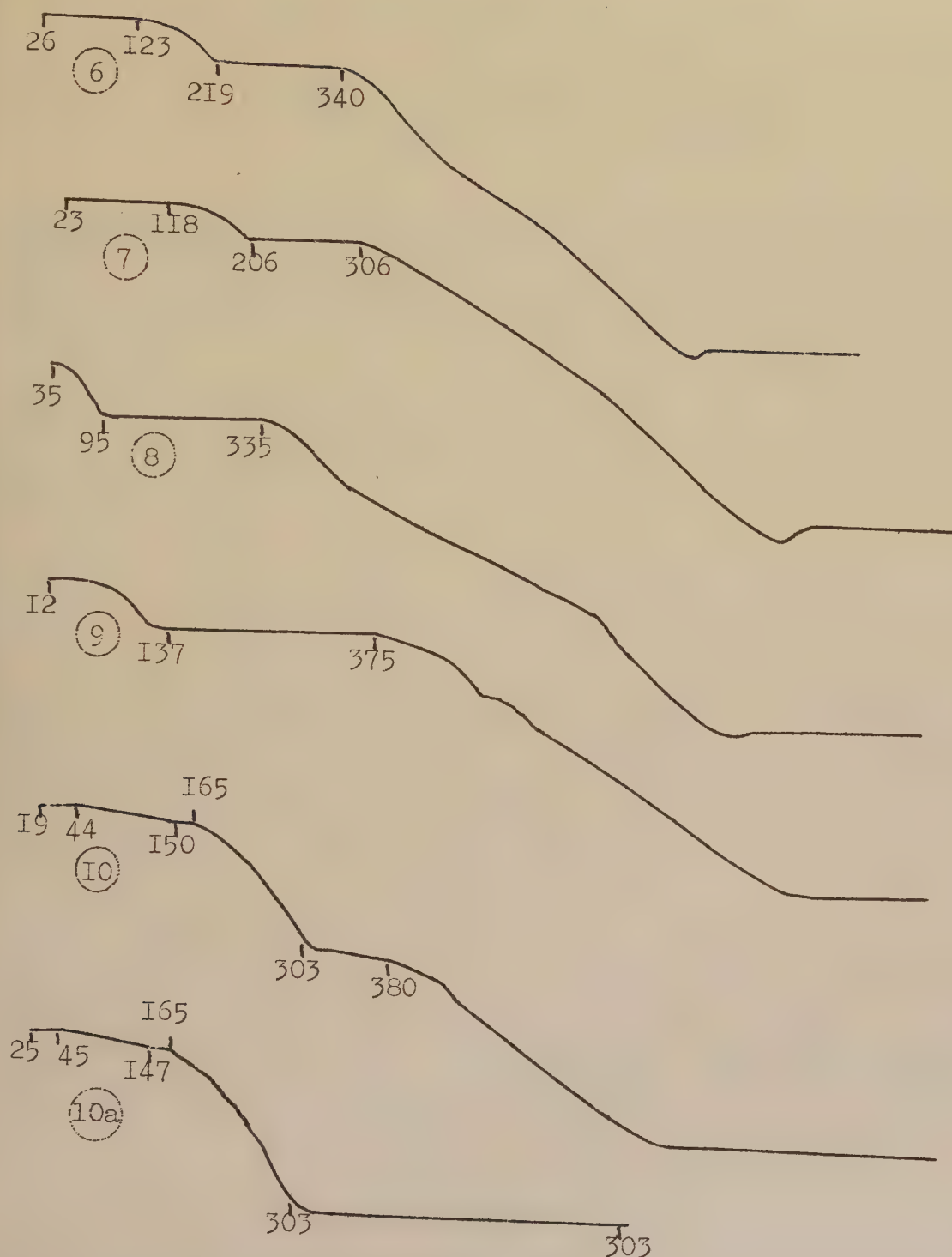


Figure 2.

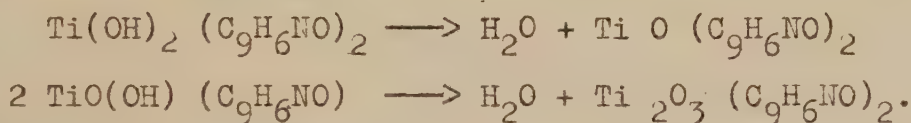
Courbes de pyrolyse des oxinates. 6 : Oxinate de Ni;  
 7 : oxinate de Co; 8 : oxinate de Fe; 9 : oxinate d'Al;  
 10 et 10a : oxinate de Tl.



β) Oxinates des métaux des groupes IV, V et VI.

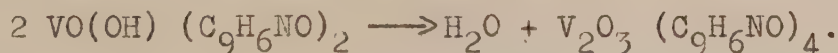
Les oxinates obtenus avec les métaux de ces groupes ne sont pas des composés aussi simples et bien définis que ceux qu'on obtient avec les cations bi ou trivalents.

Ceux du groupe IV principalement ont une composition qui varie suivant les conditions de précipitation, comme nous l'avons montré pour les complexes insolubles, du titane et zirconium. Il ne se forme pas avec le titane, comme l'indiquaient BERG & TEITELBAUM (47), les composés  $TiO(C_9H_6NO)_2$ ,  $2H_2O$  et  $TiO(C_9H_6NO)_2$ , mais bien toute une gamme de composés s'échelonnant entre  $Ti(OH)_2(C_9H_6NO)_2$  et  $TiO(OH)(C_9H_6NO)_2$ , en passant par  $TiO(OH)(C_9H_6NO)_2$ ; le palier incliné observé entre 100 et 300° (courbes N° 11, 11a et 11b de la figure 3) pourrait correspondre au départ de molécules d'eau existant dans le mélange initial suivant les réactions :



Les résultats obtenus avec le zirconium (courbes N° 12, 12a, 12b de la figure 3) sont assez analogues. On n'observe pas, comme l'indiquait BALANESCU (48)  $Zr(C_9H_6NO)_4$ , mais vraisemblablement, comme dans le cas du Ti, un précipité qui contient en proportions variables  $ZrO(C_9H_6NO)_2$ ,  $Zr(OH)_2(C_9H_6NO)_2$ ,  $ZrO(OH)(C_9H_6NO)_2$ ,  $ZrO(OH)_2$ . Les résultats sont les mêmes avec les sels de zirconium qu'avec ceux de zirconyle.

Dans le groupe V nous n'avons étudié que l'oxinate de Vanadium, et nous avons pu vérifier que ce composé n'avait pas exactement la composition qu'on lui attribuait jusqu'ici, c'est-à-dire  $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ . Dans les conditions habituelles de séchage du précipité, on obtient  $VO(OH)(C_9H_6NO)_2$ . Le composé  $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$  existe seulement entre 250° et 270° et se forme à partir de 240° environ suivant la réaction :



Ceci a pu être vérifié par :

- 1°/ - l'analyse thermogravimétrique;
- 2°/ - en pesant, après séchage à 120°, l'oxinate préparé à partir d'une quantité connue de V;
- 3°/ - en dosant par oxydo-réduction, le V dans l'oxinate séché à 120° et dans l'oxinate séché à 270°.



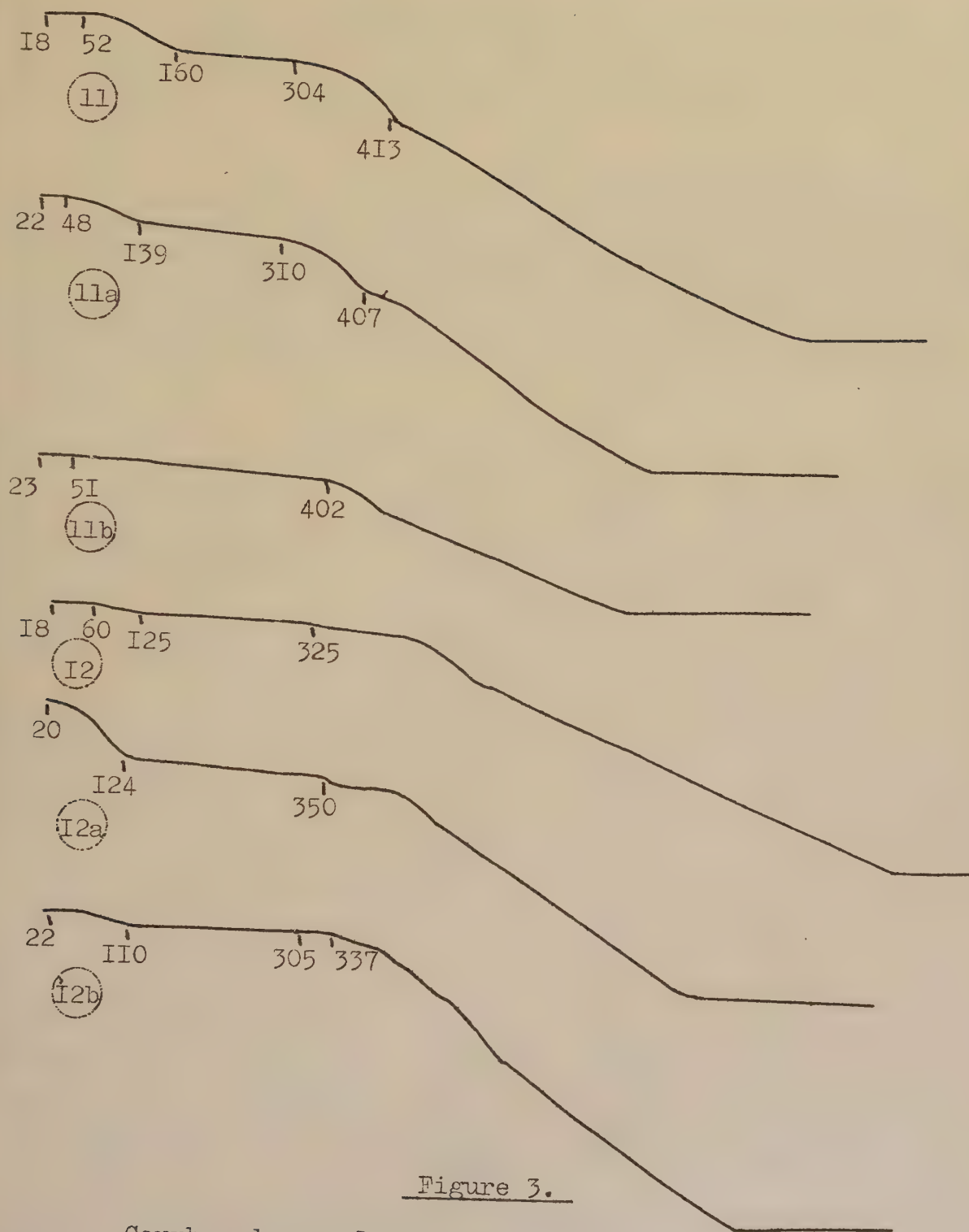
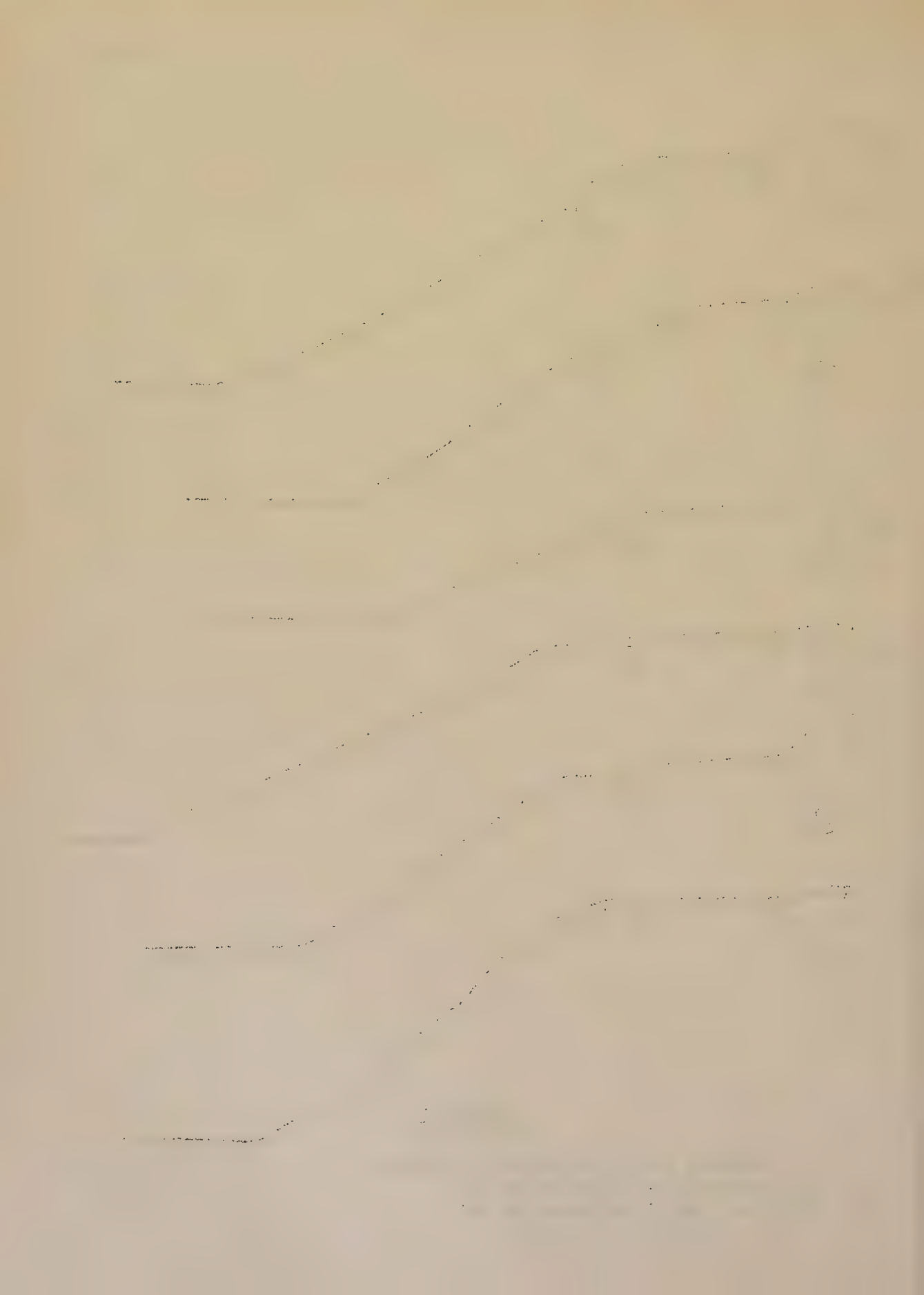


Figure 3.

Courbes de pyrolyse des oxinates.  
 II, IIa, et IIb : Oxinate de Ti;  
 I2, I2a, et I2b : Oxinate de Zr.

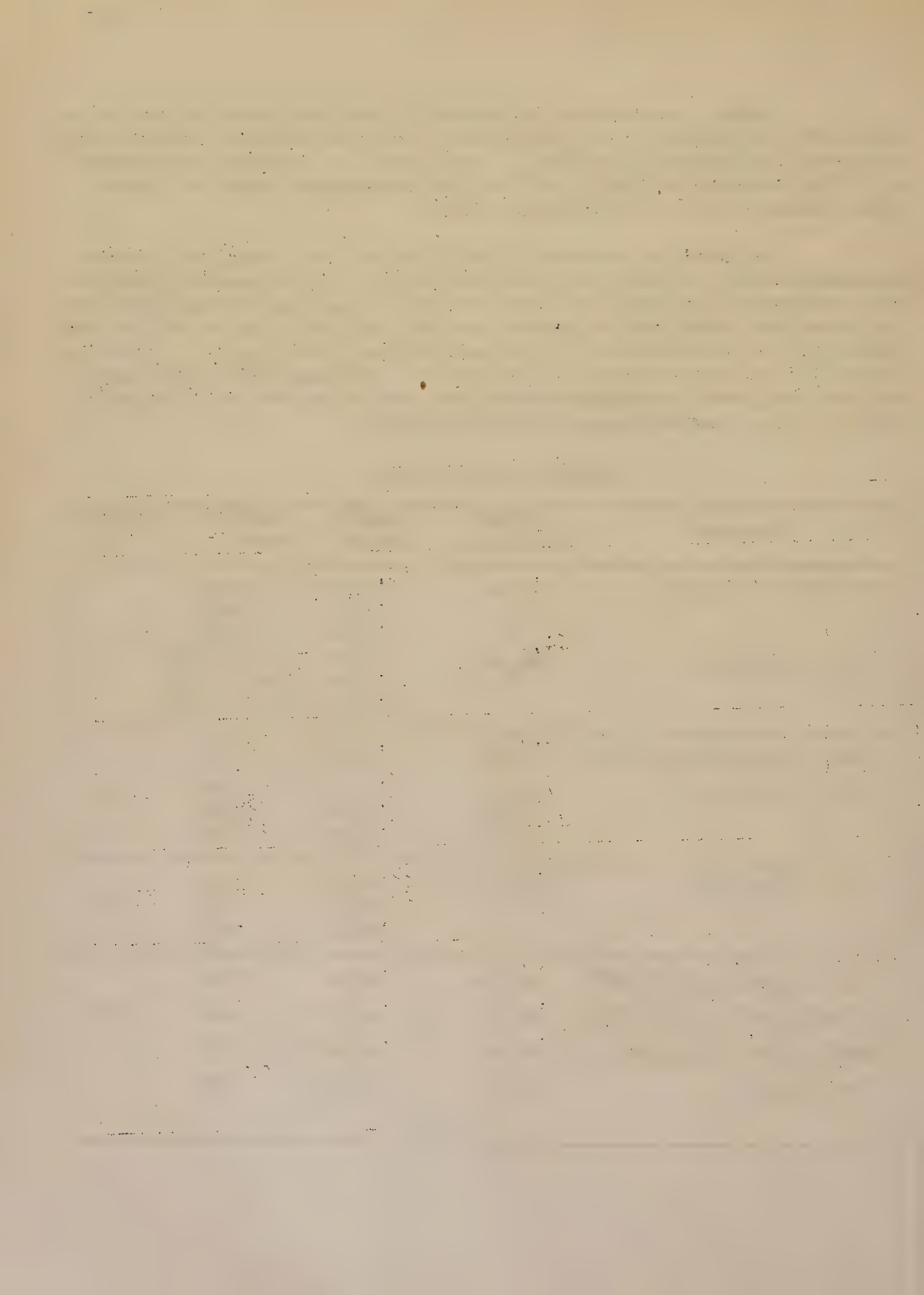


Parmi les métaux du groupe VI ont été étudiés les oxinates de Molybdène et de Tungstène. Ces deux métaux donnent des composés du type  $\text{MO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ , celui de W existant seulement à l'état anhydre et celui de Mo se présentant sous la forme d'un hydrate avec 0,5 molécule d'eau.

Un dernier oxinate a été l'objet de l'analyse thermogravimétrique : c'est celui de Thorium qui, fraîchement précipité, contient à la fois de l'eau et de l'oxine de cristallisation. Au cours du chauffage on passe par des paliers plus ou moins bien définis, qui conduisent à l'oxinate normal  $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$ . Le tableau III et les courbes de la figure 4 résument les résultats de nos analyses thermogravimétriques des oxinates des groupes V, et VI et les températures caractéristiques.

T A B L E A U III.

| Composé                                                                                   | % métal<br>théorique | % métal<br>trouvé | Tempéra-<br>ture °C | Courbe<br>N° |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|--------------|
| $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$                                   | 13,66                | 13,67             | 238                 | 13           |
|                                                                                           | "                    | 13,60             | 240                 |              |
|                                                                                           | "                    | 13,72             | 240                 |              |
| $\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$                                   | 14,04                | 13,93             | 238 - 268           |              |
|                                                                                           | "                    | 14,05             | 240 - 270           |              |
|                                                                                           | "                    | 14,08             | 240 - 272           |              |
| $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$              | 22,56                | 22,13             | 137                 | 14           |
| $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$                                           | 23,07                | 22,6              | 326                 |              |
|                                                                                           | 23,07                | 22,6              | 330                 |              |
|                                                                                           | 23,07                | 22,75             | 330                 |              |
| $\text{W O}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$                                           | 36,5                 | 35,83             | 282                 | 15           |
|                                                                                           | "                    | 35,7              | 285                 |              |
|                                                                                           | "                    | 37,8              | 280                 |              |
| $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4, (\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH})$            | 24,34                | 24,4              | 130                 | 16           |
| $2 \text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4, (\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{O}$ | 24,60                | 24,86             | 142                 |              |
| $4 \text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4, (\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{O}$ | 26,48                | 26,62             | 245                 |              |
| $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$                                              | 28,71                | 28,82             | 345                 |              |



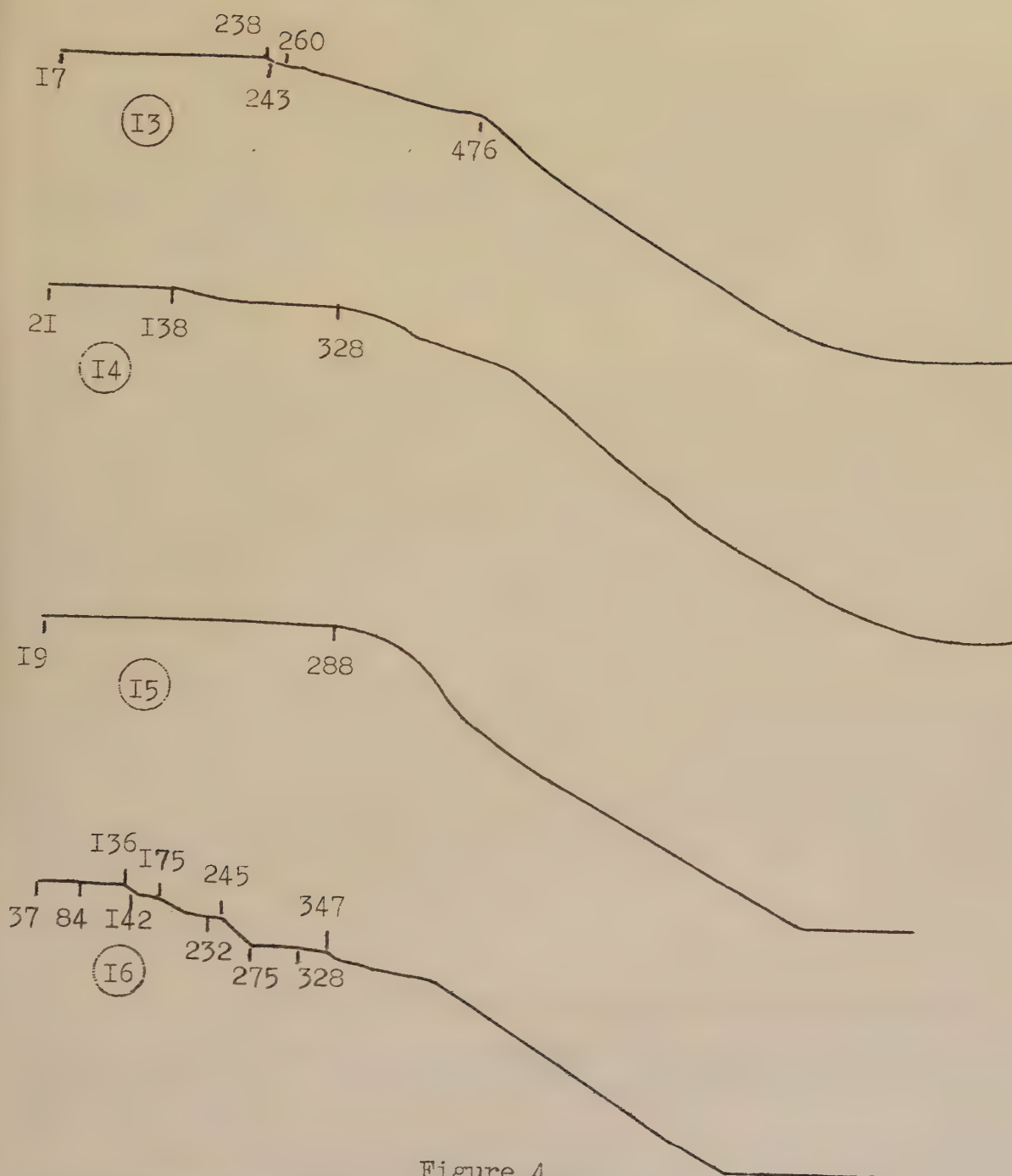


Figure 4.

Courbes de pyrolyse des oxinates.

I3 : Oxinate de V; I4 : Oxinate de Mo;

I5 : Oxinate de W; I6 : Oxinate de Th.



## C. - ETUDE DES METHYLOXINATES.

La littérature ne fournissant que très peu de données sur les composés métalliques de l'  $\alpha$ -méthyloxine, nous avons jugé utile d'en étudier quelques-uns par analyse thermogravimétrique pour être en mesure de comparer leurs degrés d'hydratation et leurs domaines de stabilité thermique avec ceux des oxinates correspondants. Nous ne dégagerons ici que l'essentiel des résultats obtenus car on pourra en trouver le détail dans un Mémoire antérieur (46).

### 1) Préparation.

L'  $\alpha$ -méthyloxine dont nous disposions fut d'abord purifiée par double recristallisation dans l'éthanol et entraînée ensuite à la vapeur d'eau au point isoélectrique (pH = 8,5). On obtenait ainsi un produit dont le point de fusion était 69° C. Les méthyloxinates furent ensuite précipités à partir d'une solution 0,1 M de méthyloxine dans HCl 0,2 N, en suivant le même processus que pour les oxinates. Les composés obtenus étaient finalement séchés sur creuset filtrant à la température ordinaire pendant 24 heures au moins avant d'être soumis à l'analyse thermogravimétrique.

Pour cette étude, comme nous ne disposions que de quantités limitées de réactif organique, nous avons expérimenté sur des poids plus faibles que dans le cas des oxinates et nous avons dû, en conséquence, augmenter la sensibilité de la thermobalance: pour une perte de poids de 0,3 g. correspondant à la décomposition totale du produit, le spot décrivait un trajet de 180 mm. environ sur le papier photographique.

### 2) Résultats.

#### ) Méthyloxinates des cations bi et trivalents.

Les résultats relatifs aux méthyloxinates de Mg, Cu, Zn, Ni, Co et Tl sont rassemblés dans le tableau IV et les courbes de la figure 5.

On voit que les méthyloxinates des cations bivalentes séchés à la température ordinaire se présentent sous forme de chélates monohydratés tandis que les oxinates coordonnaient 2 moles d'eau. Les courbes de pyrolyse des méthyloxinates et des oxinates ont une allure semblable bien que les domaines de stabilité des hydrates et des composés anhydres soient différents. Le



résidu de la décomposition de ces chélates est généralement l'oxyde usuel mais il peut arriver (cas du Ni et Co) que l'on observe une formation transitoire de métal se réoxydant ensuite dans l'atmosphère du four comme nous l'avons déjà signalé pour les oxinates correspondants. Enfin, remarquons que le méthyloxinate de cuivre donne, comme l'oxinate, au cours de sa décomposition, un composé intermédiaire peu stable de formule probable  $\text{CuO}, \text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{CH}_3\text{NO})_2$ .

Comme le méthyloxinate d'aluminium ne précipite pas, nous n'avons étudié, pour la série des cations tripositifs, que le composé du Tl. Tandis que l'oxinate de ce métal se présentait sous forme de monohydrate, le méthyloxinate est obtenu anhydre, bien qu'il soit difficile de les sécher complètement à la température ordinaire (ressemblance avec les oxinates de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ). Comme l'oxinate, le méthyloxinate de Tl commence à se décomposer à une température peu élevée ( $145^\circ$ ) et conduit à un résidu de Tl métallique dont la volatilisation est déjà très perceptible à  $700^\circ$ .

#### ) Méthyloxinates des métaux des groupes V et VI.

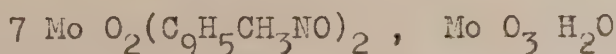
Nous n'avons pas étudié les méthyloxinates de Titane et de Zirconium, puisque les oxinates correspondants ne sont pas des composés définis. Par contre, les métaux des groupes V et VI forment avec la méthyloxine des composés insolubles possédant des paliers de stabilité bien déterminés (tableau V et courbes de la figure 6).

Le méthyloxinate de Vanadium se différencie nettement de l'oxinate car il forme un tétrahydrate de couleur jaune stable jusqu'à  $100^\circ$ . Le composé anhydre ne présente pas un palier rigoureusement horizontal. Une très légère perte de poids qui apparaît entre  $160^\circ$  et  $280^\circ$  doit être attribuée au départ d'une molécule d'eau suivant la réaction :



alors que la déshydratation correspondante pour l'oxinate a lieu dans un domaine très restreint de température (entre  $240$  et  $250^\circ$ ).

Le méthyloxinate de Molybdène est beaucoup plus complexe que tous les oxinates et méthyloxinates étudiés jusqu'ici, et l'analyse thermogravimétrique a mis en évidence que le rapport Mo/méthyloxine était voisin de 8/14 dans le produit initial, stable jusqu'à  $170^\circ$ . Si nous admettons, pour ce composé initial, la formule



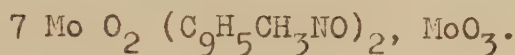


T A B L E A U IV.

| Composé                                                                             | % métal<br>théorique | % métal<br>trouvé | Tempéra-<br>ture °C. | Courbe<br>N° |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------|
| Mg (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O | 6,78                 | 7,13              | 134                  | 17           |
|                                                                                     | 6,78                 | 6,42              | 132                  |              |
| Mg (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>                  | 7,14                 | 7,26              | 312                  |              |
|                                                                                     | 7,14                 | 7,02              | 310                  |              |
| Cu (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O | 15,98                | 16,00             | 112                  | 18           |
|                                                                                     | 15,98                | 16,15             | 110                  |              |
|                                                                                     | 15,98                | 15,90             | 110                  |              |
| Cu (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>                  | 16,75                | 16,81             | 211                  |              |
|                                                                                     | 16,75                | 16,92             | 210                  |              |
|                                                                                     | 16,75                | 16,83             | 210                  |              |
| Zn (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O | 16,35                | 16,25             | 128                  | 19           |
|                                                                                     | 16,35                | 16,22             | 130                  |              |
| Zn (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>                  | 17,14                | 16,96             | 255                  |              |
|                                                                                     | 17,14                | 16,88             | 256                  |              |
| Ni (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O | 14,95                | 14,82             | 65 - 215             | 20           |
| Ni (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>                  | 15,65                | 15,56             | 303                  |              |
| Co (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O | 14,95                | 15,05             | 152                  | 21           |
| Co (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>                  | 15,70                | 15,80             | 300                  |              |
| Tl (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>                  | 30,11                | 30,9              | 148                  | 22           |
|                                                                                     | 30,11                | 30,6              | 150                  |              |



la perte de poids observée à 170° correspond à la perte d'une molécule d'eau conduisant au méthyloxinate :



T A B L E A U V.

| Composé                                                                             | % métal<br>théorique | % métal<br>trouvé | Tempéra-<br>ture °C. | Courbe<br>N° |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------|
| V O (OH) (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>            | 10,79                | 10,90             | 98                   | 23           |
| 4 H <sub>2</sub> O                                                                  | 10,79                | 10,70             | 100                  |              |
|                                                                                     | 10,79                | 10,76             | 100                  |              |
|                                                                                     | 10,79                | 10,87             | 100                  |              |
| V O (OH) (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub>            | 12,71                | 12,70             | 279                  |              |
|                                                                                     | 12,71                | 12,61             | 280                  |              |
|                                                                                     | 12,71                | 12,93             | 280                  |              |
|                                                                                     | 12,71                | 12,88             | 280                  |              |
| 7 Mo O <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> | 23,46                | 23,35             | 170                  | 24           |
| Mo O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O                                                  | 23,46                | 23,55             | 170                  |              |
| 7 Mo O <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> NO) <sub>2</sub> | 23,60                | 23,70             | 250                  |              |
| Mo O <sub>3</sub>                                                                   | 23,60                | 23,85             | 250                  |              |



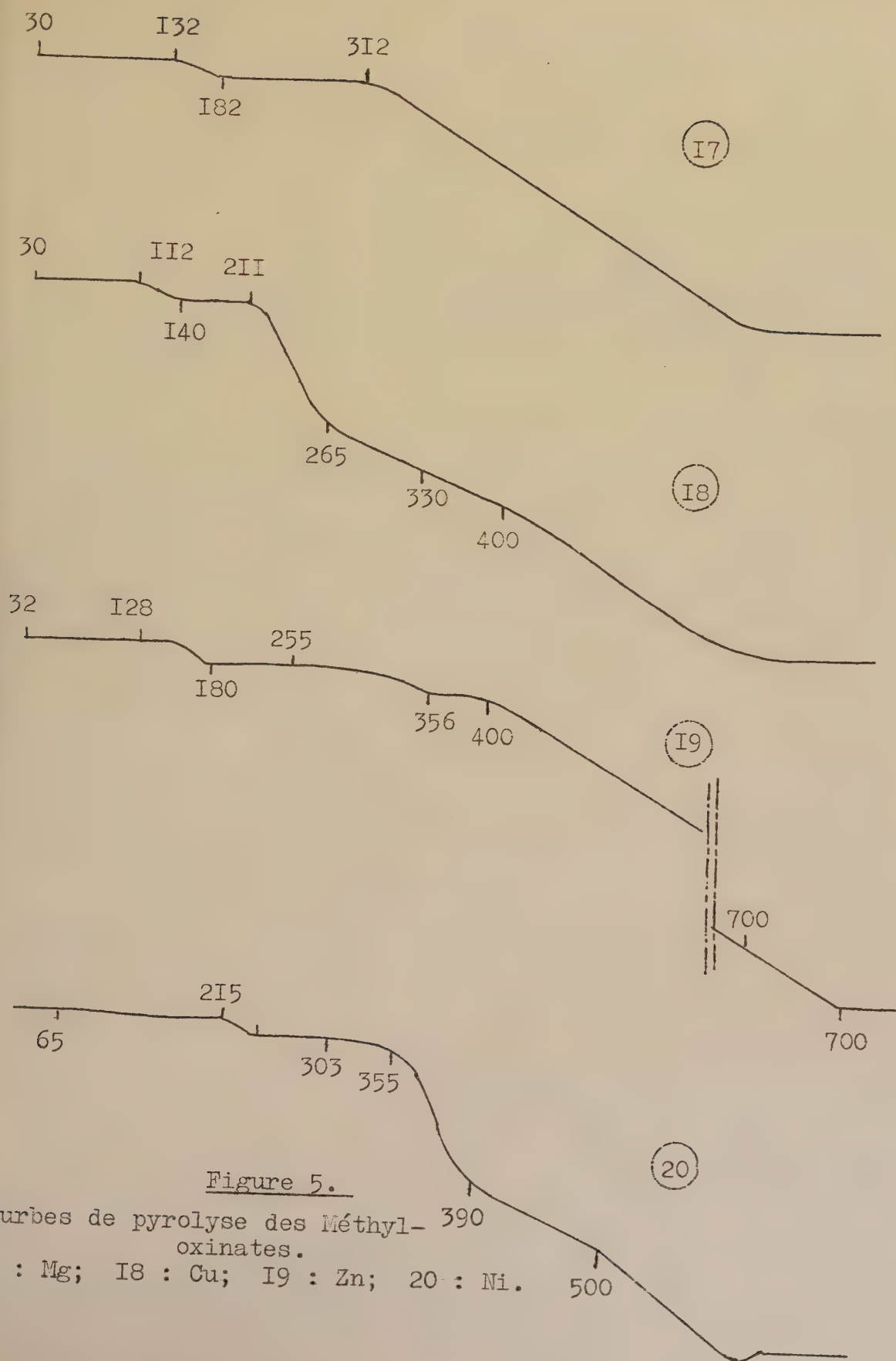


Figure 5.

Courbes de pyrolyse des Méthyl-oxinates.

I7 : Mg; I8 : Cu; I9 : Zn; 20 : Ni.



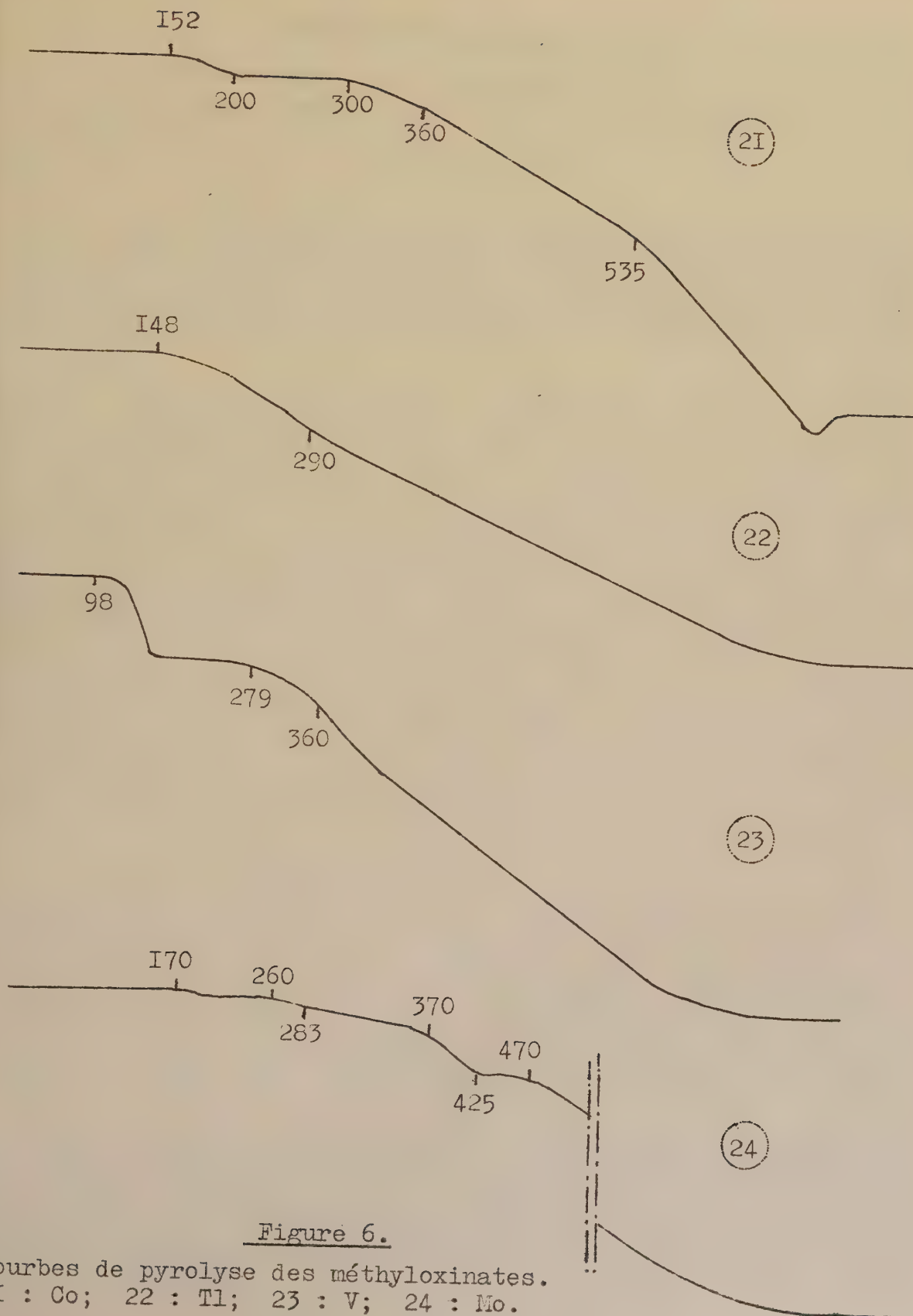


Figure 6.

Courbes de pyrolyse des méthylloxinates.  
21 : Co; 22 : Tl; 23 : V; 24 : Mo.



## D. - CONCLUSIONS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Les résultats que nous venons d'exposer, aussi bien pour les oxinates que pour les méthyloxinates, nous permettent de préciser les conditions exactes de température pour le séchage ou la déshydratation de ces précipités.

La connaissance des domaines de stabilité de ces chélates présente d'abord un intérêt primordial en chimie analytique, si l'on veut réaliser à l'aide de ces réactifs, des dosages gravimétriques quantitatifs. Il est, en outre, intéressant de comparer les résultats de l'analyse thermogravimétrique des oxinates et de celle des méthyloxinates.

Afin de faciliter cette comparaison, nous avons réuni, dans le tableau VI, les données concernant les degrés d'hydratation et les températures de déshydratation ou de décomposition des composés obtenus. On remarque d'abord que les oxinates des cations bivalents examinés, cristallisent tous avec deux molécules d'eau, tandis que les méthyloxinates correspondants n'ont qu'une molécule d'eau de cristallisation. Les méthyloxinates perdent leur eau d'hydratation à une température plus élevée que les oxinates correspondants; par contre, ces mêmes méthyloxinates anhydres ont des paliers de stabilité moins étendus que les oxinates anhydres. Il faut voir là vraisemblablement l'influence de la substitution d'un groupement  $\text{CH}_3$  en  $\text{O}$  par rapport à l'atome d'azote dans la molécule d'oxine. Cette influence est encore plus nette pour les cations trivalents puisque, comme l'avaient déjà fait remarquer MERRITT & WALKER (42), le méthyl-oxinate d'aluminium ne se forme pas; l'ion  $\text{Al}^{3+}$  qui, avec l'oxine, formait un monohydrate, n'en forme plus avec la méthyloxine.

L'introduction d'un groupement méthyle sur le noyau au voisinage de l'azote diminuerait donc la stabilité des complexes internes obtenus avec les ions métalliques, comme le préoyaient MERRITT & WALKER. Ces auteurs admettaient en outre, qu'en accroissant la molécule, on augmentait la sélectivité du réactif. Il est manifeste que nos résultats, en ce qui concerne le nombre de molécules d'eau que peut encore coordonner les cations métalliques dans les oxinates et les méthyloxinates, sont en parfait accord avec les prévisions de ces auteurs.

Cependant, comme le font remarquer IRVING, BUTLER & RING (43), la grosseur de la molécule n'est pas le seul facteur déterminant la sélectivité et la stabilité thermique; cette particularité n'appartient à aucune autre oxine substituée, et l'empêchement stérique dépendrait plus de la position du substituant que de sa grosseur.



Tous les oxinates étudiés commencent à se décomposer à des températures comprises entre 300 et 375°, les méthyloxinates entre 200 et 300°. Seuls, les composés du Thallium font exception, et il est possible que la solidité de l'édifice moléculaire soit compromise par une réduction de  $Tl^{3+}$  en  $Tl^{+}$ , ou même en métal puisque c'est finalement sous cette forme que se présente le résidu de la pyrolyse.

L'analyse thermogravimétrique des oxinates nous a permis de corriger certaines erreurs quant à la composition des oxinates complexes; en particulier, nous considérons comme invraisemblable la fixation de 4 restes oxine sur l'atome de zirconium; seul, un gros ion tétrapositif comme le thorium est capable de se combiner à 4 molécules d'oxine et même de coordonner en plus une molécule d'oxine de cristallisation.

T A B L E A U VI.

| Cation    | Oximates                          |                                 |                    | Méthyloxinates.                   |                                 |                    |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------|
|           | Hydrate                           | Température limite de stabilité |                    | Hydrate                           | Température limite de stabilité |                    |
|           |                                   | de l'hydrate                    | du composé anhydre |                                   | de l'hydrate                    | du composé anhydre |
| Magnésium | 2 H <sub>2</sub> O                | 120°C                           | 375°C              | H <sub>2</sub> O                  | 130°C                           | 310°C              |
| Cuivre    | 2 H <sub>2</sub> O                | 60°                             | 300                | H <sub>2</sub> O                  | 110°                            | 210                |
| Zinc      | 2 H <sub>2</sub> O                | 70°                             | 305                | H <sub>2</sub> O                  | 130                             | 255                |
| Nickel    | 2 H <sub>2</sub> O                | 120                             | 340                | H <sub>2</sub> O                  | 215                             | 300                |
| Cobalt    | 2 H <sub>2</sub> O                | 115                             | 305                | H <sub>2</sub> O                  | 150                             | 280                |
| Thallium  | H <sub>2</sub> O                  | 45                              | 165                | néant                             | -                               | 145                |
| Vanadium  | néant                             | -                               | 240-260            | 4 H <sub>2</sub> O                | 100                             | 250-280            |
| Molybdène | $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O/Mo | 140                             | 325                | $\frac{1}{8}$ H <sub>2</sub> O/Mo | 170                             | 260                |

REMARQUE. - Dans tout ce chapitre nous avons, pour des raisons de commodité, désigné par oxinates et méthyloxinates tous les composés obtenus. En réalité, cette nomenclature n'est correcte que pour les composés obtenus avec les cations bi et tripositifs; nous montrerons au chapitre IV que les composés plus complexes que forment l'oxine et la méthyloxine avec les métaux des groupes IV, V et VI ne doivent plus logiquement être dénommés oxinates et méthyloxinates.



### C H A P I T R E     I I I .

-----=:O=:-----

#### DOMAINES DE PRECIPITATION ET PRODUITS DE SOLUBILITE DES OXINATES ET METHYLOXINATES.

On connaît déjà le tableau classique (tableau I), indiquant les zones de pH de précipitation complète des oxinates, établi à la suite principalement des travaux de GOTO (18) et de FLECK & WARD (19), (20) : ces auteurs pesaient les quantités d'oxinates précipités à différents pH et en déduisaient ainsi le domaine où la précipitation d'un cation déterminé est quantitative. Dans ce chapitre nous préciserons les domaines des précipitation de ces complexes aussi bien pour les oxinates que pour les méthyloxinates, c'est-à-dire les domaines de pH dans lesquels ils apparaissent; les données de cette étude permettent, en outre, de fixer l'ordre de grandeur des produits de solubilité de ces précipités dont la connaissance, pourtant si utile en chimie analytique, n'était, jusqu'à présent, que très fragmentaire.

Nous avons appliqué une technique déjà utilisée par LACROIX (16) dans le cas des oxinates de Al, Ga et In et par DUCRET (49) pour les complexes que donne la salicylaldoxime avec le Cu et le Ni. Cette technique consiste à suivre la variation du pH d'une solution contenant l'oxine ou la méthyloxine et le cation métallique en fonction de l'addition de base (NaOH) ou d'acide (HCl); ce faisant, on observe attentivement la solution et on note les points d'apparition ou de disparition des précipités.

Une étude comparative des conditions de précipitation des oxinates et des méthyloxinates métalliques, ainsi que de leurs produits de solubilité, impliquait naturellement la connaissance des constantes d'ionisation des réactifs. Celles-ci ayant déjà été déterminée par plusieurs auteurs, nous nous sommes contenté de tracer quelques courbes de vérification confirmant dans l'ensemble les données antérieures.



## A. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

### 1) Solutions utilisées.

Comme pour l'étude thermogravimétrique, les solutions des cations étudiés étaient 0,05 M dans le cas des cations bi-positifs et 0,033 M pour les cations tripositifs. Elles étaient préparées à partir des sels R.P.

L'oxine et la méthylloxine furent purifiées par recristallisation dans l'alcool et par entraînement à la vapeur d'eau au point isoélectrique. Les solutions des deux réactifs étaient toujours 0,1 M dans HCl 0,2 N. Pour toutes ces expériences on ajoutait à 10 cm<sup>3</sup> de la solution du réactif, 10 cm<sup>3</sup> de la solution cationique; on complétait à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée et on ajoutait à la burette, la soude 0,1 N en lisant le pH après chaque addition; la solution était continuellement agitée.

### 2) Appareillage.

L'appareil utilisé pour suivre la neutralisation des solutions, était un potentiomètre M.E.C.I. à amplificateur à courant continu fonctionnant avec l'électrode de verre.

#### α) Les électrodes.

L'électrode de verre contient une solution tamponnée à pH = 7; dans cette solution plonge une électrode au calomel. L'autre électrode au calomel de référence plongeant dans une solution à étudier; on élimine ainsi les causes d'erreurs dues à l'électrode au calomel puisque les deux sont montées en opposition. Cette électrode de verre présente l'inconvénient de s'empoisonner assez rapidement surtout en milieu alcalin.

Pour l'électrode au calomel de référence, la jonction solution à étudier - KCl saturé se fait par l'intermédiaire d'un bouchon rodé, le rodage emprisonnant un film de KCl saturé.

#### β) La cellule de mesure.

Elle est constituée par un bécher de 250 cm<sup>3</sup>, la solution étant agitée par une hélice de verre entraînée par une petite turbine à eau ou à air comprimé. Ce mode d'agitation est plus souple qu'avec un moteur électrique et évite les perturbations créées par le champ du moteur sur l'isolement de l'électrode de verre.



## Y) Etalonnage du pH.

Il est réalisé en utilisant les tampons suivants :

- tartrate acide de potassium en solution saturée; le sel est recristallisé deux fois dans l'eau bi-distillée : pH = 3,57;
- phtalate acide de potassium en solution 0,05 M. Le sel R.P. est recristallisé, séché à 100° : pH = 3,98;
- Borax en solution 0,05 M; le sel  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  R.P. est recristallisé deux fois, soigneusement essoré et séché sur NaBr jusqu'à poids constant : pH = 9,24.

## B. - NEUTRALISATION ET CONSTANTES D'IONISATION DE L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE.

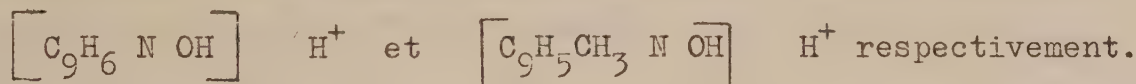
Les courbes 1 et 2 de la figure 7 représentent la neutralisation par la soude 0,1 N de 10 cm<sup>3</sup> d'une solution 0,1 M d'oxine et de méthyloxine dans HCl 0,2 N.

Les différents stades de la neutralisation peuvent se résumer ainsi :

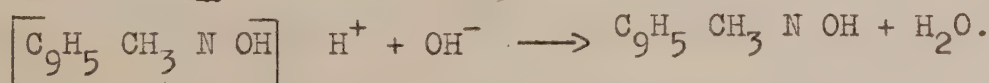
- les 10 premiers cm<sup>3</sup> de soude neutralisent l'excès d'acide (correspondant à 10 cm<sup>3</sup> HCl 0,1 N) introduit avec le réactif suivant :



A ce stade de la neutralisation on remarque un point d'inflexion situé à pH = 3,60 pour l'oxine et à pH = 3,75 pour la méthyloxine. Nous avons alors en solution les ions oxinium



- les 10 cm<sup>3</sup> de soude suivants neutralisent ces ions en donnant

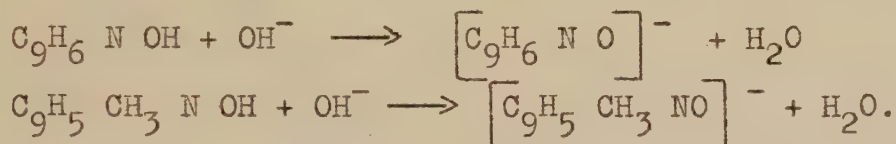




Au cours de ce deuxième stade de la neutralisation, les solutions initialement de couleur jaune vert virent au jaune orangé; de plus, elles précipitent, la masse de précipité étant plus grande avec la méthyloxine qui est moins soluble que l'oxine. La solubilité de la méthyloxine est de 0,360 g. par litre à 20°C.

Les points isoélectriques des deux réactifs sont situés respectivement à pH = 7,46 pour l'oxine et à pH = 8,05 pour la méthyloxine.

- Le troisième stade, qui utilise encore 10 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1 N, correspond aux neutralisations suivantes, les points d'inflexion peu marqués étant situés à pH = 10,75 pour l'oxine et à pH = 10,90 pour la méthyloxine :



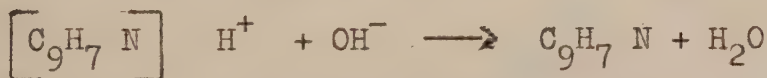
Un peu avant les points d'inflexion les deux réactifs se sont entièrement redissous.

Enfin, l'addition ultérieure de soude provoque une augmentation lente du pH.

La courbe 3 de la figure 7 représente, tracée dans les mêmes conditions, la neutralisation de la quinoléine. La solution de quinoléine a été préparée exactement comme les solutions d'oxine et de méthyloxine. Le premier point d'inflexion situé à pH = 3,3 correspond aux ions



et un deuxième à pH = 8,45 correspond à la neutralisation de ces ions



Il n'y a évidemment plus de troisième inflexion puisque la quinoléine ne présente aucun caractère amphotère.

Dans le tableau VII nous avons porté les valeurs des constantes de dissociation<sup>+</sup> : pK<sub>I</sub> constante de basicité, pK<sub>2</sub>

<sup>+</sup>NOTE : Il s'agit des constantes de l'équilibre acide-base, comme nous le verrons dans un prochain paragraphe relatif au calcul des produits de solubilité (p. 49).



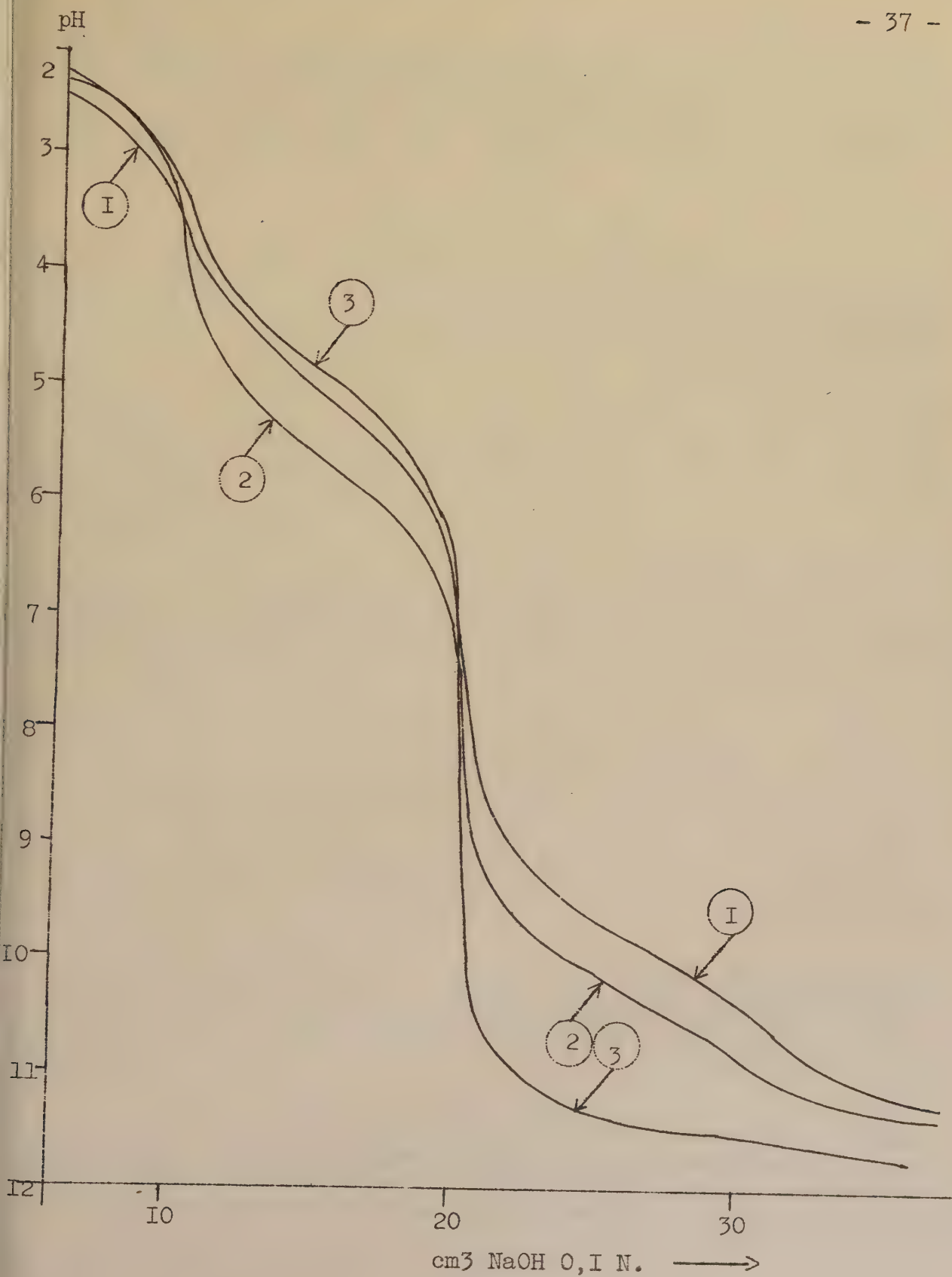


Figure 7.

Courbes de neutralisation : I : Oxine; 2 : méthyloxine;  
3 : Quinoléine.



constante d'acidité, calculées d'après les valeurs du pH à la demi-neutralisation des fonctions acides ou basiques. Notre calcul confond activités et concentrations. Sur ce même tableau, nous avons également indiqué les valeurs données précédemment par divers auteurs qui sont, comme on le voit, en bon accord avec les nôtres.

T A B L E A U VII.

|              | Nos valeurs     |                 |                     |                      | LACROIX (16)    |                 | PHILLIPS & MERRITT (12) |                 |
|--------------|-----------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
|              | pK <sub>I</sub> | pK <sub>2</sub> | K <sub>I</sub>      | K <sub>2</sub>       | pK <sub>I</sub> | pK <sub>2</sub> | pK <sub>I</sub>         | pK <sub>2</sub> |
| Oxine        | 5,05            | 9,85            | $9,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | 5,09            | 9,82            | 5,10                    | 9,70            |
| Méthylloxine | 5,65            | 10,15           | $2,2 \cdot 10^{-6}$ | $7,1 \cdot 10^{-11}$ |                 |                 | 5,7                     | 10,30           |
| Quinoléine   | 4,95            |                 | $1,4 \cdot 10^{-5}$ |                      |                 |                 |                         |                 |

On voit donc que la basicité diminue dans le sens méthylloxine  $\rightarrow$  oxine  $\rightarrow$  quinoléine; l'introduction d'un groupement  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  par rapport à l'azote diminue la dissociation acide mais augmente la dissociation basique de l'oxine.

### C. - PRECIPITATION DES OXINATES.

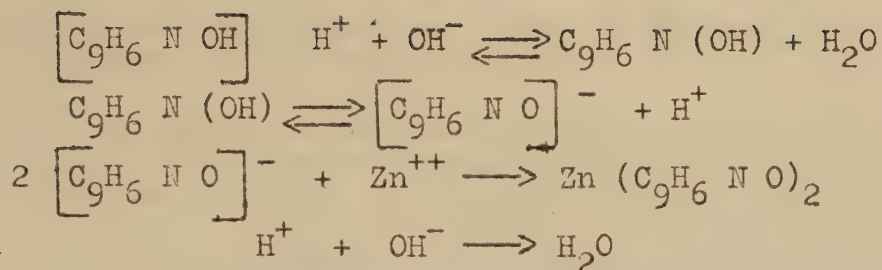
#### 1) Précipitation de l'oxinate de zinc. (Fig. 8 - Courbe 4).

La neutralisation par la soude 0,1 N d'une solution contenant 10 cm<sup>3</sup> de solution 0,1 M en oxine dans HCl 0,2 N, et 10 cm<sup>3</sup> de solution de  $\text{Zn}^{2+}$  0,05 M conduit aux observations suivantes :

- 10 cm<sup>3</sup> de soude utilisés en premier lieu, correspondent à la neutralisation des ions  $\text{H}^+$  en excès introduits par la solution d'oxine. Le point d'inflexion est situé à pH = 2,72, en même temps apparaît un trouble dû à la formation de l'oxinate de zinc.

- Le pH croît alors lentement jusque vers 3,3 et reste ensuite sensiblement constant pendant que la masse de précipité augmente au fur et à mesure de l'addition de soude. Les stades de la neutralisation et de la précipitation sont les suivants :





A la fin de ces réactions, c'est-à-dire lorsque l'oxinate est totalement précipité, le pH augmente brusquement suivant une courbe identique à la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

A pH = 2,72, pour les concentrations indiquées en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et en réactif, le produit de solubilité est atteint; d'autre part, la précipitation est totale à partir de pH = 4,5.

- On n'observe pas de redissolution du précipité aux pH inférieurs à 12.

## 2) Précipitation des oxinates de Cd, Mn, Ni et Co.

Les solutions de ces cations, préparées de la même manière que celle de zinc, donnent au cours de la neutralisation (figure 8, courbes 5 et 6; fig. 9, courbes 7 et 8) des résultats très analogues. Les courbes ont la même allure, seuls diffèrent les pH de début de précipitation; d'autre part, le palier de précipitation est plus ou moins incliné et sa hauteur varie suivant l'oxinate précipité. Diffèrent aussi les pH de fin de précipitation. Le tableau VIII résume les pH de début et de fin de précipitation.

Il est intéressant de noter qu'au début du palier de précipitation le pH de la solution ne se fixe pas immédiatement à la valeur constante. Après chaque addition de soude 0,1 N, le pH croît brusquement, puis tend vers la valeur du palier: ceci est vraisemblablement dû aux deux réactions d'ionisation et de neutralisation qui ont lieu successivement.

## 3) Précipitation de l'oxinate de Magnésium. (Fig. 9, courbe 9).

La précipitation de l'oxinate de magnésium est quelque peu différente: le précipité n'apparaît pas en milieu acide, mais en milieu légèrement alcalin.



- A pH = 3,56 on observe le point d'inflexion correspondant à la neutralisation de l'excès d'acide;

$\boxed{\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}}$  - 10 cm<sup>3</sup> de soude neutralisent ensuite les ions H<sup>+</sup>, mais l'inflexion est beaucoup moins marquée car la formation de l'oxinate diminue la quantité d'oxine libre.

- A pH = 7,62 le produit de solubilité de l'oxinate est atteint et à partir de 8,5 sa décroissance rapide indique que la précipitation est terminée. A pH = 9,60 on a consommé au total 30 cm<sup>3</sup> de soude.

#### 4) Précipitation de l'oxinate d'Aluminium. (Fig. 10, courbe 10).

La solution initiale, contenant 10 cm<sup>3</sup> de solution 0,033 M en Al<sup>3+</sup> et 10 cm<sup>3</sup> d'oxine 0,1 M dans HCl 0,2 N et 80 cm<sup>3</sup> d'eau, neutralisée par la soude 0,1 N, donne lieu aux observations suivantes :

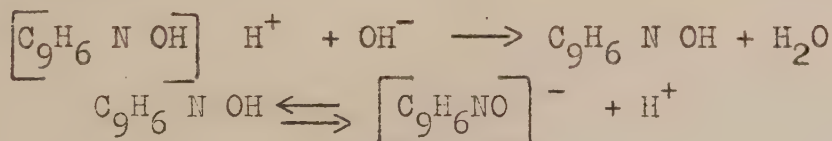
- A pH = 3,85 l'oxinate commence à précipiter, ce qui se traduit par une opalescence de la solution;

- A pH = 4,7, la précipitation est totale et le pH croît brusquement traduisant le fin de précipitation;

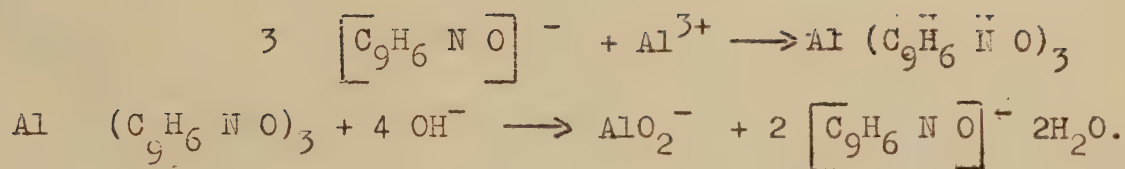
- Mais à partir de pH = 11,0 on constate que le précipité se redissout et la redissolution est totale à pH 11,60.

Pour déterminer exactement le pH de formation en milieu alcalin de l'oxinate d'Al, nous avons tracé la courbe de neutralisation en sens inverse en utilisant HCl 0,1 N; le précipité apparaît nettement à pH = 11,40. Les deux courbes de neutralisation se superposent exactement.

En résumé, les différentes phases de précipitation et de redissolution de l'oxinate d'Al se traduisent par les réactions suivantes :







T A B L E A U VIII.

| Courbe N° | Cation<br>métallique | pH de début de<br>précipitation | pH de précipi-<br>tation totale |
|-----------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 4         | Zn <sup>2+</sup>     | 2,72                            | 4,5                             |
| 5         | Cd <sup>2+</sup>     | 4,25                            | 5,45                            |
| 6         | Mn <sup>2+</sup>     | 4,00                            | 6,4                             |
| 7         | Ni <sup>2+</sup>     | 3,44                            | 4,6                             |
| 8         | Co <sup>2+</sup>     | 3,36                            | 4,9                             |
| 9         | Mg <sup>2+</sup>     | 7,62                            | 8,5                             |
| 10        | Al <sup>3+</sup>     | 3,85                            | 4,7                             |



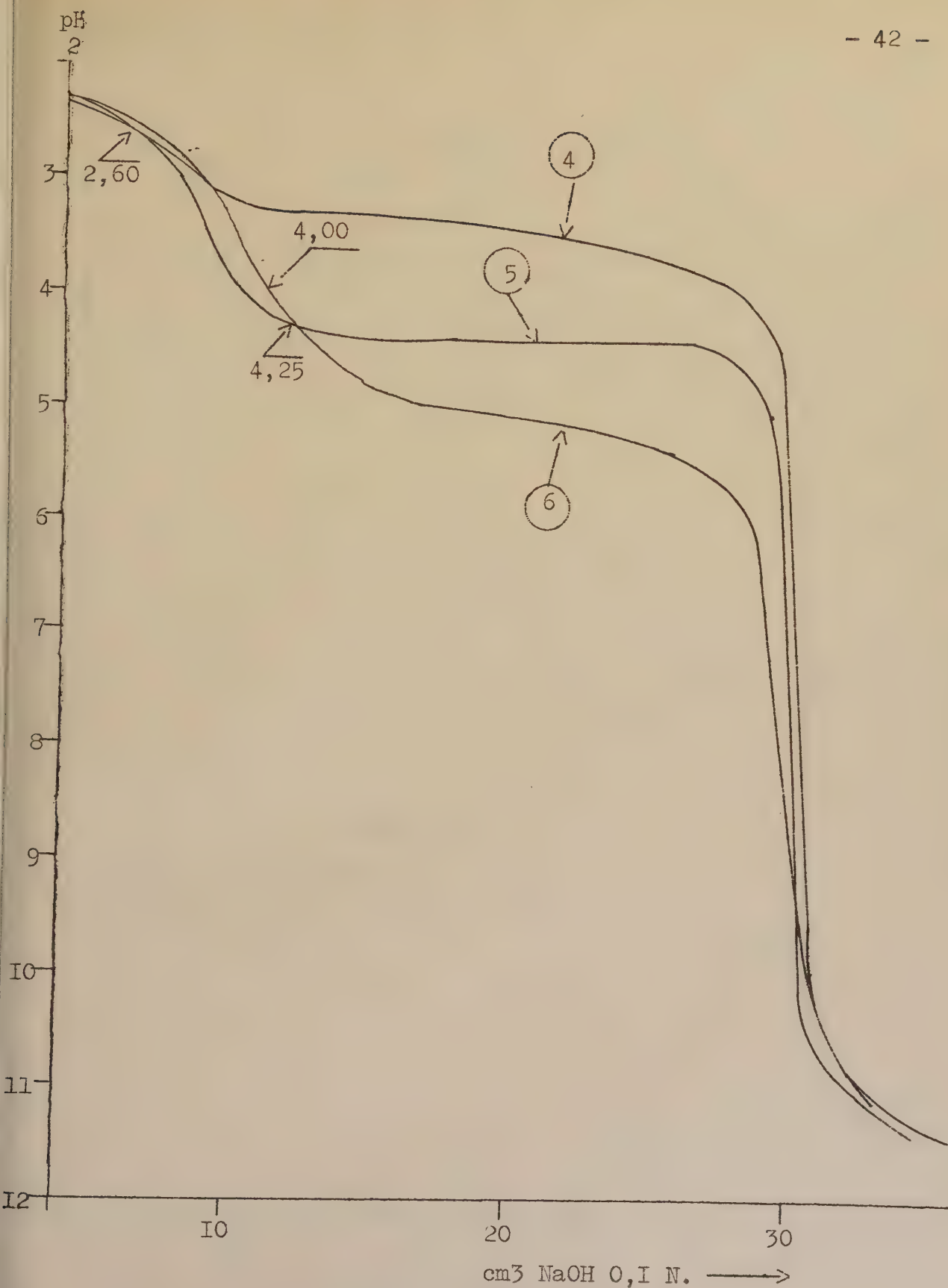


Figure 8.

Courbes de précipitation : 4 : oxinate de Zn; 5 : oxinate de Cd;  
6 : oxinate de Mn.



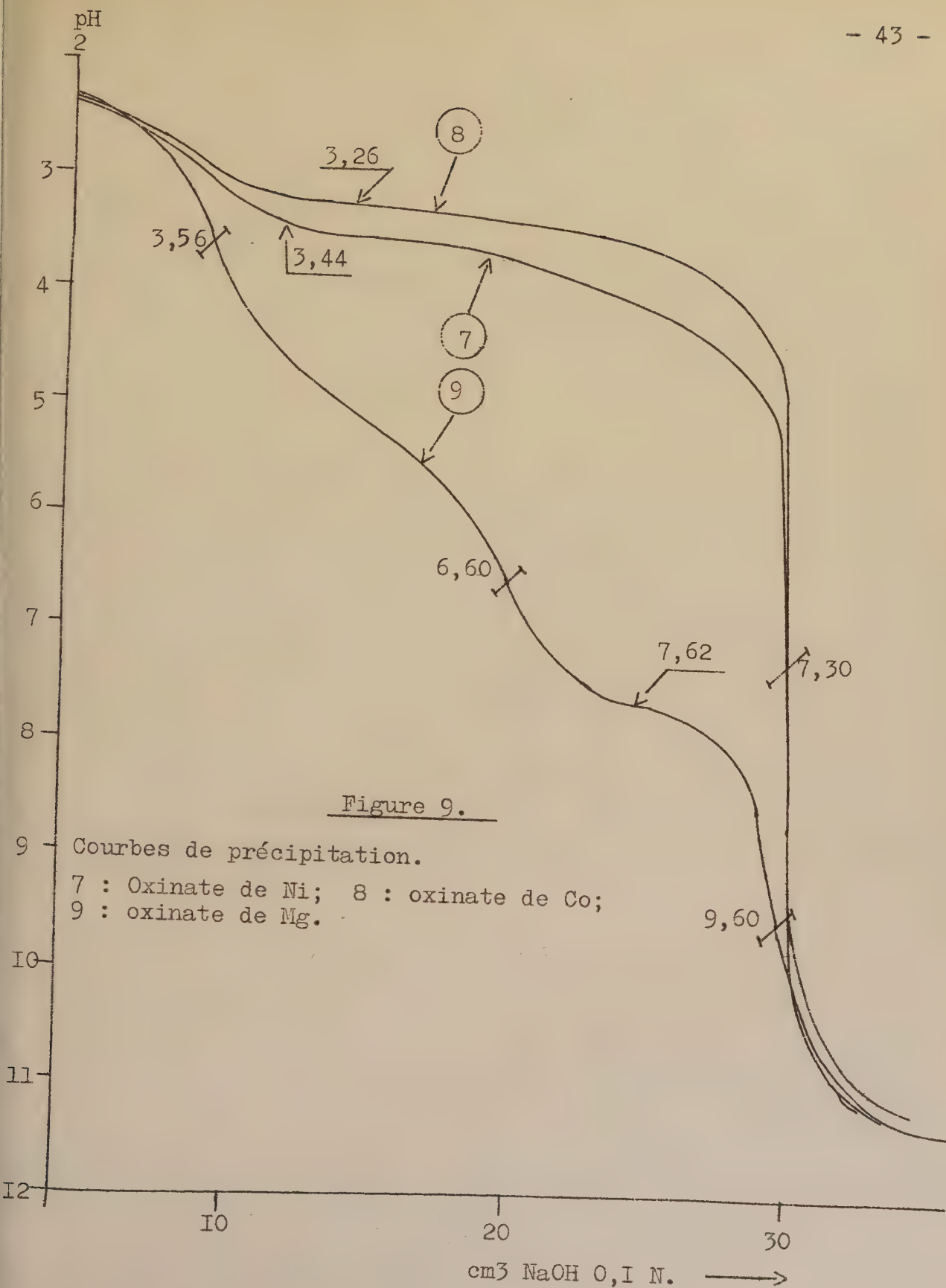
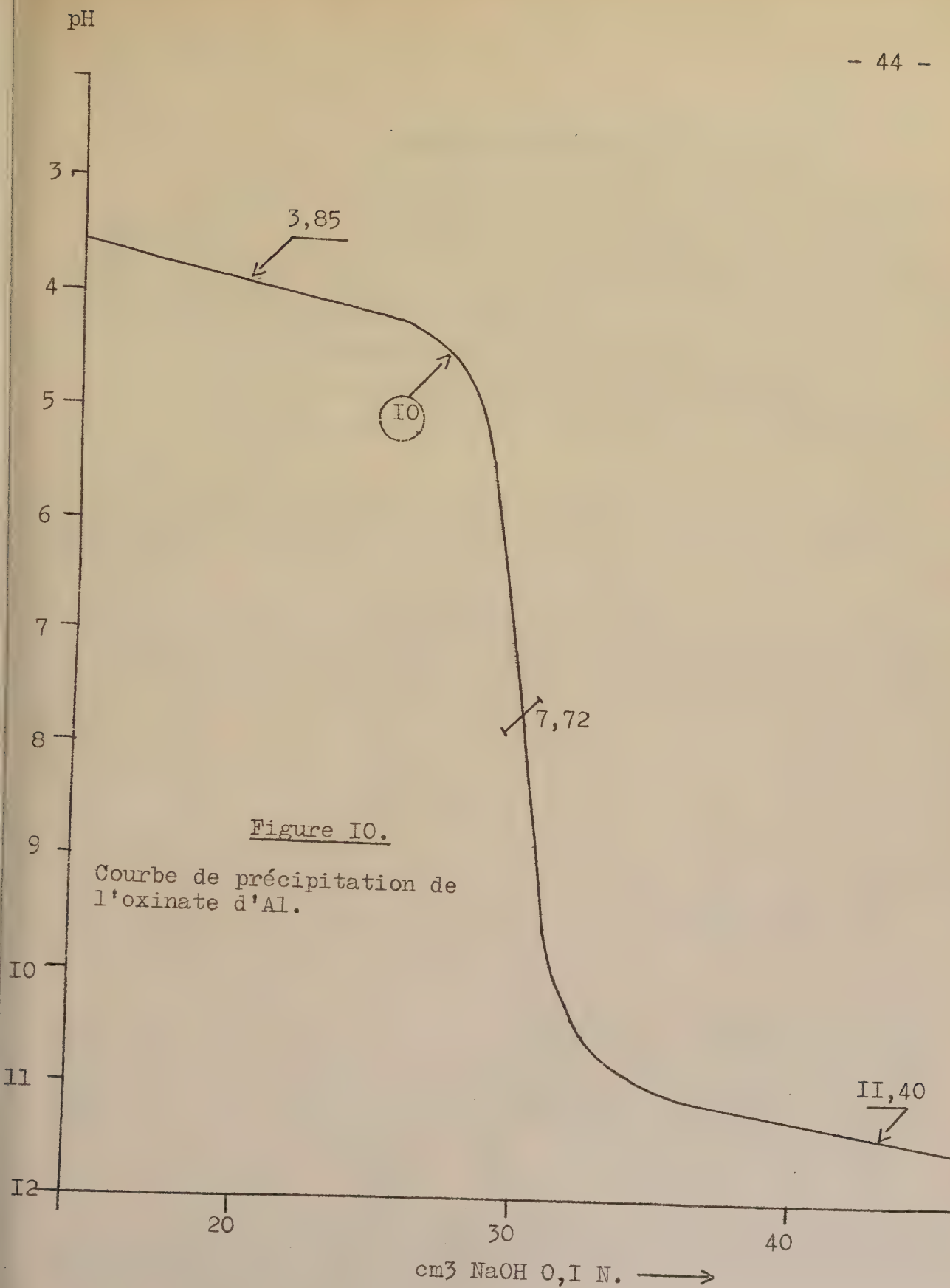


Figure 9.

Courbes de précipitation.

7 : Oxinate de Ni; 8 : oxinate de Co;  
9 : oxinate de Mg.







## D. - PRECIPITATION DES METHYLOXINATES.

De la même manière que pour les oxinates, nous avons tracé les courbes de précipitation des méthyloxinates. Ces dernières qui se rapportent aux cations bivalents : Cu, Zn, Ni, Mg, (Fig. 11, courbes 11, 12, 13, 14 respectivement) ont une allure très semblable à celles des oxinates correspondants. On retrouve les trois stades de neutralisation :

- Neutralisation des ions  $H^+$  en excès;
- palier de précipitation des méthyloxinates;
- variation brusque de pH traduisant la précipitation totale.

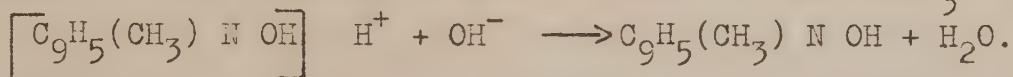
Dans le tableau IX nous résumons les valeurs du pH pour lesquelles la précipitation commence et la fin de précipitation.

T A B L E A U IX.

| Courbe N° | Cation métallique | pH de début de précipitation | pH de précipitation totale |
|-----------|-------------------|------------------------------|----------------------------|
| 11        | $Cu^{2+}$         | 3,15                         | 4,3                        |
| 12        | $Zn^{2+}$         | 3,00                         | 5,3                        |
| 13        | $Ni^{2+}$         | 4,55                         | 6,5                        |
| 14        | $Mg^{2+}$         | 6,10                         | 8,7                        |

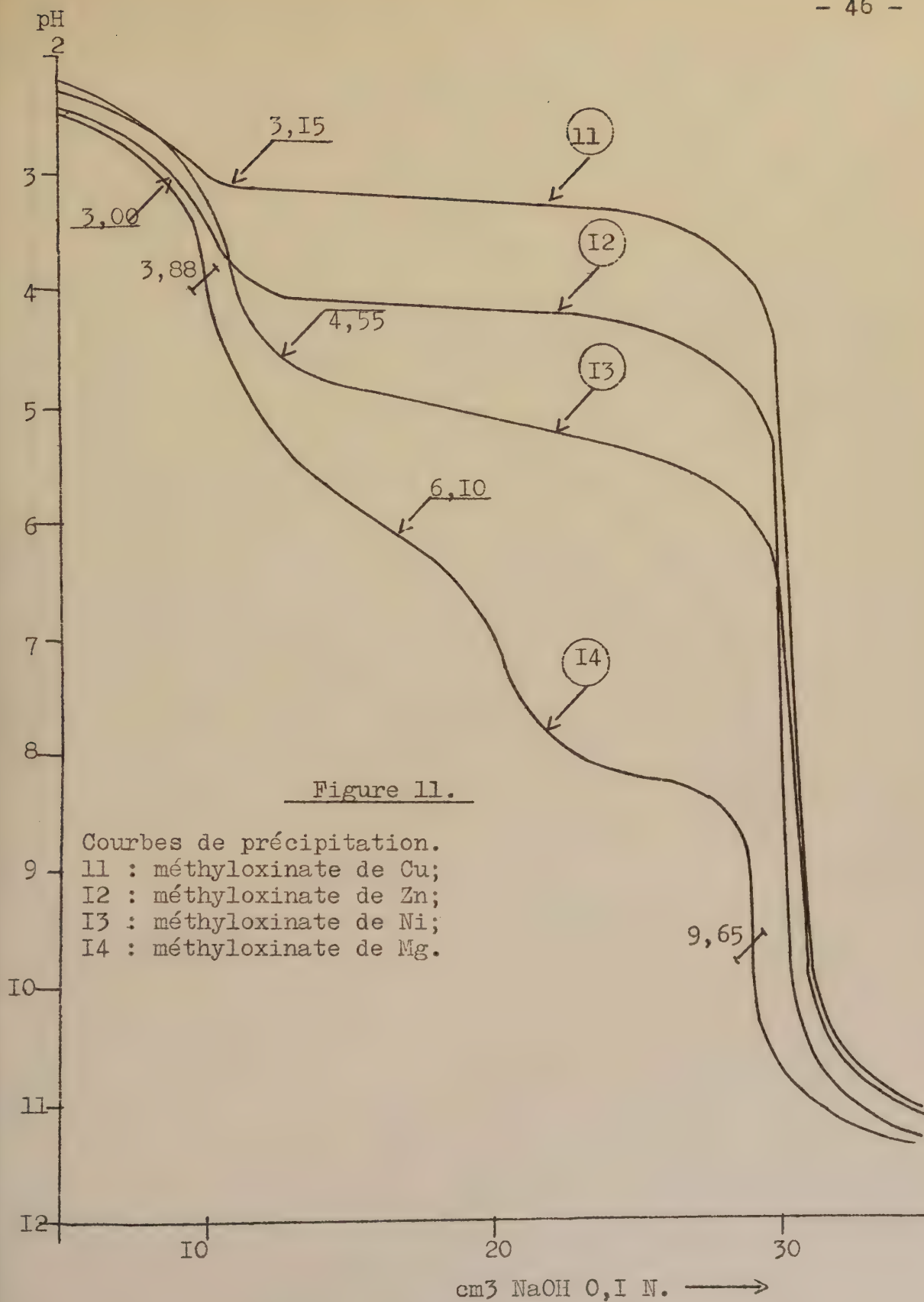
Le méthyloxinate de magnésium donne une courbe de neutralisation identique à celle de l'oxinate correspondant avec les 3 inflexions caractéristiques; les points d'inflexion se situent à des valeurs de pH plus élevées.

La courbe N° 15 de la figure 12, représente la courbe de neutralisation d'une solution contenant la méthyloxine et les ions  $Al^{3+}$ . Le méthyloxinate d'Al ne se forme pas; on consomme d'abord 10 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1 N pour neutraliser les ions  $H^+$  en excès, 20 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1 N pour précipiter l'hydroxyde d'Al et neutraliser les ions oxinium :  $Al^{+++} + 3 OH^- \longrightarrow Al(OH)_3$

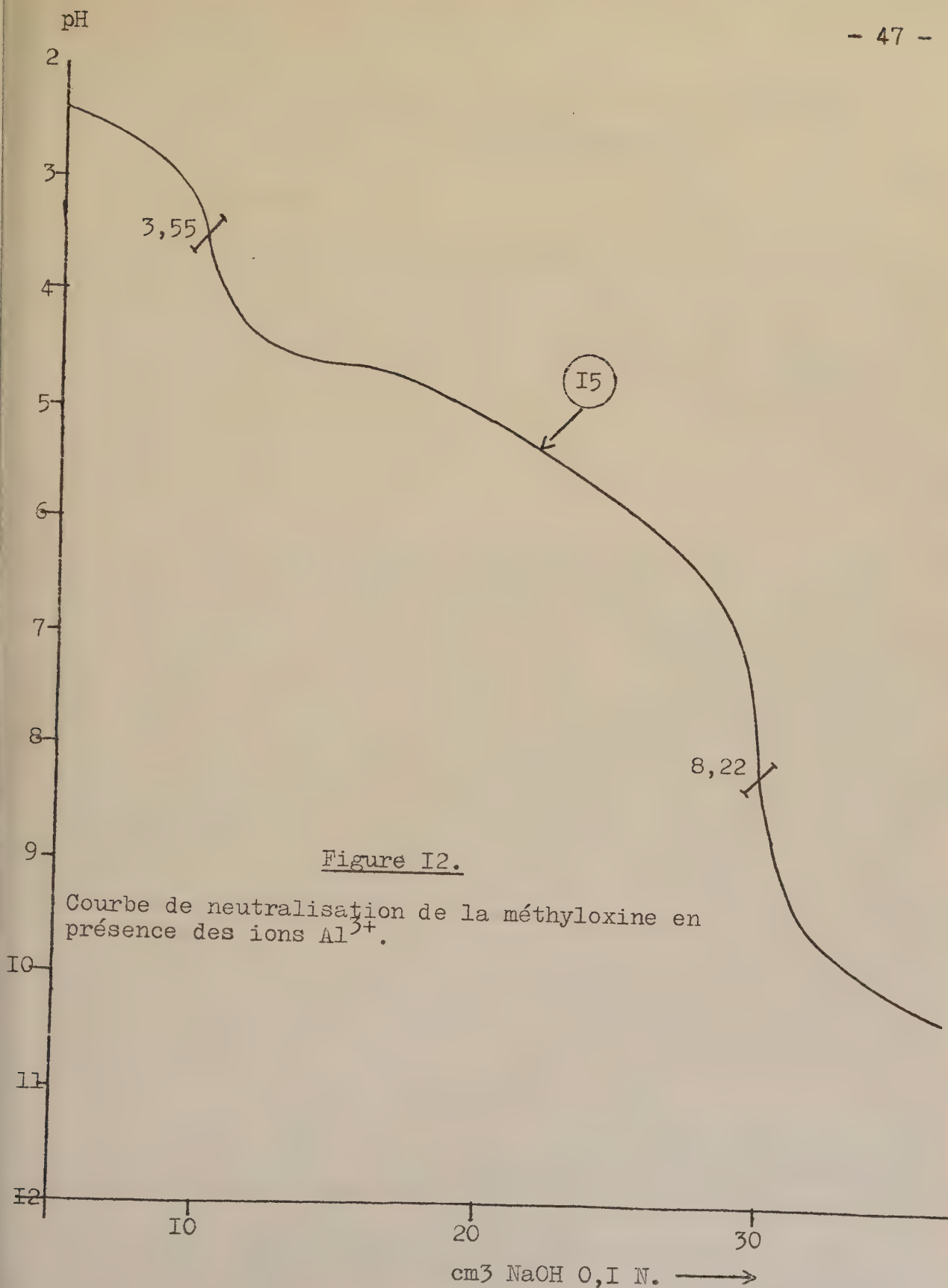


A pH = 8,22 la précipitation est totale; le précipité obtenu est blanc jaunâtre; il est dû à l'hydroxyde et la méthyloxine insolubles. Des additions ultérieures de base redissolvent l'hydroxyde et la méthyloxine.











## E. - PRODUITS DE SOLUBILITE DES OXINATES ET METHYLOXINATES.

### 1) Mode opératoire.

On pouvait calculer les produits de solubilité de chacun des oxinates et méthyloxinates étudiés en notant simplement le pH de début de précipitation au cours de l'addition de soude et les concentrations respectives en réactif et en cation, au moment où le précipité apparaît. Cependant, pour augmenter la précision des résultats, nous avons déterminé le pH de début de précipitation en faisant varier les concentrations molaires du réactif et du cation entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$ ; il n'était cependant pas nécessaire de retracer pour chaque concentration, une courbe complète de neutralisation, seul le pH d'apparition du précipité était déterminé.

Cette méthode est certainement plus expéditive que précise. La cause principale d'erreur résulte de la difficulté que l'on éprouve à déceler l'apparition du précipité par la seule appréciation visuelle. Pour certains oxinates et méthyloxinates l'apparition est très nette (cas du cuivre par exemple) et alors le produit de solubilité peut être donné à  $\pm 0,1$  pS, mais pour d'autres, la zone de formation est relativement étendue. Cependant, les mesures étaient répétées plusieurs fois et on prenait la moyenne de 5 mesures en général, les valeurs du pS ne variant jamais entre elles de plus d'une unité. Certains auteurs tels que WENGER et ses collaborateurs (50) préfèrent déceler le pH d'apparition d'une façon plus rigoureuse en mesurant la turbidimétrie du milieu de précipitation. Cependant, notre but n'était pas de déterminer les produits de solubilité des oxinates et des méthyloxinates avec le maximum de précision, mais surtout de comparer les valeurs entre elles et avec celles des précipités habituellement utilisés en chimie analytique (sulfures, hydroxydes) ou avec d'autres composés organométalliques très peu solubles tels que les anthranilates, quinaldates. Nous pouvons considérer que nos produits de solubilité sont approchés par excès car le retard à l'observation de la précipitation commençante conduit à des valeurs trop élevées du pH.

Etant donnée cette cause principale d'imprécision, il n'était pas indiqué de tenir compte des coefficients d'activité aux concentrations inférieures à  $0,01$  M où nous opérons.

A ces restrictions près, nous pensons que les ordres de grandeurs des produits de solubilité que nous avons déterminés,



demeurent utilisables dans les calculs approchés usuels de la chimie analytique et qu'ils permettent en tout cas, des comparaisons intéressantes entre les oxinates et les méthylloxinates.

## 2) Principe du calcul.

Soient  $K_I$  et  $K_2$  les constantes de dissociation acide-base de l'oxine ou de la méthylloxine

$$K_I = \frac{[C_9H_6NOH] \cdot [H^+]}{[(C_9H_6NOH)] \cdot [H^+]} \quad K_I = \frac{[C_9H_5(CH_3)NOH] \cdot [H^+]}{[(C_9H_5(CH_3)NOH)] \cdot [H^+]}$$

et  $S^*$  le produit de solubilité de l'oxinate (ou du méthylloxinate).

$$S = [C_9H_6NO^-]^2 \cdot [M^{2+}] \text{ dans le cas d'un cation bivalent,}$$

$$S = [C_9H_6NO^-]^3 \cdot [M^{3+}] \text{ dans le cas d'un cation trivalent.}$$

La résolution de ces systèmes conduit, dans le cas d'un cation bivalent, à l'expression du produit de solubilité.

$$S = \frac{[M^{2+}]^2 \cdot K_I^2 \cdot K_2^2 \cdot [(C_9H_6NOH) H^+]^2}{[H^+]^4}$$

En posant  $K_I \cdot K_2 = K$

et en passant à la notation exponentielle

$$pS = 2 pK + p M^{2+} + 2 p [(C_9H_6NOH) H^+] - 4 pH.$$

Dans le cas d'un cation trivalent, cette relation devient

$$pS = 3 pK + p M^{3+} + 3 p [(C_9H_6NOH) H^+] - 6 pH.$$

\* On ne peut assimiler les chélates à des électrolytes forts comme les sels minéraux complètement dissociés en solution aqueuse. L'expression désignée par  $S$ , est en réalité le produit de la constante de dissociation du complexe par la concentration des molécules non dissociées. Cette dernière étant constante pour une solution saturée, le produit de solubilité  $S$  conserve toute sa signification, mais si nous désirions en déduire la valeur de la solubilité pratique du chélate, il faudrait évidemment connaître en outre la constante de stabilité du complexe.



Ces relations sont valables pour tous les composés précipitant en milieu franchement acide, c'est-à-dire dans un milieu où l'on peut admettre que l'oxine (ou la méthyloxine) se trouve à peu près complètement sous la forme  $(C_9H_6NOH)H^+$  ;  $[C_9H_6N(OH)H^+]$  représente alors la concentration de l'oxine dans le milieu de précipitation.

Dans le cas de l'oxinate de magnésium qui commence à précipiter en milieu légèrement alcalin  $pH = 7,62$ , nous admettons au contraire, que l'oxine se trouve entièrement sous la forme  $C_9H_6NOH$ , le deuxième point d'inflexion de la courbe de neutralisation (courbe N° 9) correspondant à la neutralisation complète des ions,



Le produit de solubilité de cet oxinate s'exprime alors par :

$$S = \frac{|Mg^{2+}| \cdot K_2^2 \cdot |C_9H_6NOH|^2}{|H^+|^2}$$

$$\text{ou } pS = 2 pK_2 + Mg^{2+} + 2 p |C_9H_6NOH| - 2 pH.$$

Nous n'avons pas effectué de calcul pour le méthyloxinate de magnésium, car au moment où celui-ci commence à précipiter, il se dépose également de la méthyloxine moins soluble que l'oxine, de sorte que les valeurs du pH de début de précipitation (telle que la valeur 6,10 indiquée dans le tableau IX) ne sont pas utilisables pour un calcul de produit de solubilité.

### 3) Résultats.

Nos calculs ont été faits en utilisant les constantes d'ionisation de l'oxine ou de la méthyloxine déduites de nos propres résultats (tableau VII), c'est-à-dire

|                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| $pK_1 = 5,05$ ) | $pK_1 = 5,65$ )       |
| (pour l'oxine   | (pour la méthyloxine. |
| $pK_2 = 9,85$ ) | $pK_2 = 10,15$ )      |

Afin de donner une idée de la reproductibilité de nos résultats, nous indiquons dans le tableau X, les valeurs obtenues pour 5 essais relatifs au calcul du produit de solubilité de l'oxinate de Nickel.

Nous avons enfin rassemblé dans le tableau XI l'ensemble des résultats de nos calculs de produits de solubilité à la température ordinaire.



T A B L E A U X.

| Essai | Concentration en oxine |       | Concentration en $Ni^{2+}$ |   | $2 p_{H^+}$<br>Ox |       | pH   | 4 pH  | pS    |
|-------|------------------------|-------|----------------------------|---|-------------------|-------|------|-------|-------|
|       | Ox                     | $H^+$ | $Ni^{2+}$                  | p | $Ni^{2+}$         | p     |      |       |       |
| 1     | 3,55.10 <sup>-2</sup>  |       | 1,54I                      |   | 1,92I             | 3,082 | 3,15 | 12,60 | 22,20 |
| 2     | 8,76.10 <sup>-3</sup>  |       | 2,058                      |   | 2,359             | 4,116 | 3,50 | 14,0  | 22,27 |
| 3     | 8,76.10 <sup>-3</sup>  |       | 2,058                      |   | 2,66              | 4,116 | 3,58 | 14,32 | 22,25 |
| 4     | 3,55.10 <sup>-3</sup>  |       | 2,54I                      |   | 3,018             | 5,082 | 3,91 | 15,64 | 22,24 |
| 5     | 8,70.10 <sup>-3</sup>  |       | 2,06I                      |   | 2,362             | 4,122 | 3,43 | 13,72 | 22,26 |

T A B L E A U XI.

| Cation    | Produit de solubilité de l'oxinate. |  | Produit de solubilité du méthylloxinate |  |
|-----------|-------------------------------------|--|-----------------------------------------|--|
|           | Produit de solubilité de l'oxinate. |  | Produit de solubilité du méthylloxinate |  |
| $Mg^{2+}$ | 6,8.10 <sup>-12</sup>               |  | 4,5.10 <sup>-19</sup>                   |  |
| $Mn^{2+}$ | 1,6.10 <sup>-18</sup>               |  | 2,5.10 <sup>-20</sup>                   |  |
| $Cd^{2+}$ | 1, .10 <sup>-19</sup>               |  | 1,4.10 <sup>-22</sup>                   |  |
| $Co^{2+}$ | 2,5.10 <sup>-22</sup>               |  | 6,3.10 <sup>-21</sup>                   |  |
| $Ni^{2+}$ | 5,6.10 <sup>-23</sup>               |  | 1, .10 <sup>-26</sup>                   |  |
| $Zn^{2+}$ | 3,2.10 <sup>-26</sup>               |  | 4, .10 <sup>-26</sup>                   |  |
| $Cu^{2+}$ | 5, .10 <sup>-29</sup>               |  | Soluble                                 |  |
| $Al^{3+}$ | 5, .10 <sup>-31</sup>               |  | -                                       |  |
| $Tl^{3+}$ | 6,3.10 <sup>-38</sup>               |  |                                         |  |



Bien qu'il soit superflu de commenter longuement ces données expérimentales, nous ne croyons cependant pas inutile d'y joindre les remarques suivantes :

α) Malgré l'imperfection de notre méthode qui pêche surtout par cette perception visuelle peu précise de l'apparition d'un précipité, les résultats obtenus sont satisfaisants.

En comparant nos valeurs avec celles de la littérature (tableau XII) on voit que l'ordre de grandeur du produit de solubilité est respecté; dans le cas des oxinates de Co et Ni l'accord est excellent; par contre, nos résultats pour le Zn et le cuivre sont inférieurs à ceux donnés par TINOVSKAYA (51) et par PHILLIPS & PRICE (52).

T A B L E A U      X I I .

| Cation           | Produits de solubilité des oxinates. |                                  |                          |                                        |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------------|
|                  | Nos valeurs                          | Valeurs de<br>TINOVSKAYA<br>(51) | Valeurs<br>diverses      | Valeurs de<br>PHILLIPS &<br>PRICE (52) |
| Mg <sup>2+</sup> | $6,8 \cdot 10^{-12}$                 | $6,5 \cdot 10^{-16}$             | $4, \cdot 10^{-15}$ (8)  | -                                      |
| Mn <sup>2+</sup> | $1,6 \cdot 10^{-18}$                 | -                                | -                        | $4,75 \cdot 10^{-20}$                  |
| Cd <sup>2+</sup> | $1, \cdot 10^{-19}$                  | -                                | -                        | -                                      |
| Co <sup>2+</sup> | $2,5 \cdot 10^{-22}$                 | -                                | -                        | $1,24 \cdot 10^{-22}$                  |
| Ni <sup>2+</sup> | $5,6 \cdot 10^{-23}$                 | -                                | -                        | $9,0 \cdot 10^{-23}$                   |
| Zn <sup>2+</sup> | $3,2 \cdot 10^{-26}$                 | $3,73 \cdot 10^{-21}$            | -                        | $5,8 \cdot 10^{-22}$                   |
| Cu <sup>2+</sup> | $5, \cdot 10^{-29}$                  | $4,2 \cdot 10^{-24}$             | -                        | $1,57 \cdot 10^{-24}$                  |
| Al <sup>3+</sup> | $5, \cdot 10^{-31}$                  | $1,3 \cdot 10^{-29}$             | $2, \cdot 10^{-33}$ (16) | -                                      |
| Tl <sup>3+</sup> | $6,3 \cdot 10^{-38}$                 | -                                | -                        | -                                      |

β) Les méthyloxinates que nous avons étudiés ont généralement des produits de solubilité du même ordre que ceux des oxinates correspondants. PHILLIPS & PRICE (52) aboutissent à la même conclusion en comparant les solubilités des oxinates et des méthyloxinates de Cu<sup>2+</sup> et de Zn<sup>2+</sup>. Cependant, d'après nos résultats, le méthyloxinate de nickel, et surtout celui du cuivre sont nettement plus solubles que l'oxinate correspondant (tableau XI). Ce résultat pour le cuivre confirme les observations de PHILLIPS



& O'HARA (53) qui constataient que l'addition simultanée d'oxine et de méthyl-2-oxine à une quantité insuffisante d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  conduisait au chélate le plus "stable" : l'oxinate. Le produit de solubilité de ce dernier étant, comme nous l'avons vu, environ 1000 fois plus faible que celui du méthyloxinate, il est bien évident que c'est l'oxinate qui doit précipiter le premier.

D'après nos résultats l'ordre de solubilité décroissante est le même pour les méthyloxinates que pour les oxinates; on constate une seule inversion pour les méthyloxinates de Nickel et de Cobalt, mais elle est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

On peut donc en conclure que l'introduction du groupement méthyle en  $\alpha$  par rapport à l'azote de l'oxine ne modifie pas sensiblement la solubilité des chélates obtenus bien que la sélectivité du réactif soit améliorée (puisque la méthyloxine ne précipite plus les ions  $\text{Al}^{3+}$ ). Il ne semblerait donc pas que la méthyloxine soit un réactif plus sensible que l'oxine et que, mis à part cette sélectivité dans le cas des ions  $\text{Al}^{3+}$ , ce réactif soit nettement plus intéressant pour les opérations de chimie analytique.

γ) Il est intéressant de comparer, à l'aide de ces données quantitatives, les produits de solubilité de ces chélates d'oxine et de méthyloxine, avec ceux des composés peu solubles que donnent les mêmes cations soit avec des réactifs minéraux, soit avec d'autres réactifs organiques. Dans le tableau XIII nous avons rassemblé les produits de solubilité de sulfures, hydroxydes, anthranilates et quinaldates.

Pour faciliter la comparaison nous exprimons le produit de solubilité sous la forme :  $pS = -\log S$ .

On remarquera, d'une manière générale, que les oxinates et méthyloxinates sont des composés nettement moins solubles que les anthranilates et quinaldates; ils sont un peu plus solubles que les sulfures (à l'exception de ceux de Mn et Zn); enfin, les oxinates et méthyloxinates sont en général bien plus insolubles que les hydroxydes (sauf pour les cations trivalents dont l'hydroxyde est très peu soluble et pour le Mg dont les composés ont des solubilités comparables).

Enfin, on pourra constater que l'ordre de solubilité décroissante pour ces divers composés est toujours sensiblement le même.



T A B L E A U X I I I .

|    | Sulfures(54)<br>pS | Hydroxydes<br>pS (54) | Anthra-<br>nilates<br>(55) | Quinal-<br>dates<br>(56) | Oxina-<br>tes | Méthyl-<br>oxina-<br>tes |
|----|--------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| Mg | -                  | 8,8 - 10,9            | 6,4                        | -                        | 11,2          | -                        |
| Mn | 14,9 - 15,2        | 13,4                  | 7,3                        | 12,3                     | 17,8          | 18,3                     |
| Cd | 27,2 - 28,4        | 13,5                  | 9,7                        | 10,8                     | 19,0          | 19,6                     |
| Co | 22,2 - 26,7        | 14,9                  | 9,1                        | 10,1                     | 21,6          | 21,9                     |
| Ni | 20,5 - 27,7        | 15,2 - 17,2           | 9,2                        | 13,8                     | 22,25         | 20,2                     |
| Zn | 22,9 - 25,2        | 16,3                  | 13,2                       | 16,8                     | 25,5          | 26,0                     |
| Cu | 44,1               | 17,7 - 20,0           | -                          | -                        | 28,3          | 25,4                     |
| Al | -                  | 32,7                  | -                          | -                        | 30,3          | soluble                  |
| Tl | -                  | 43,8                  | -                          | -                        | 37,2          | -                        |

9) A partir des produits de solubilité, nous pouvons tracer les courbes de précipitation en fonction du pH pour des solutions de concentrations déterminées en réactif; on peut ainsi prévoir les séparations possibles de cations en tenant compte de la concentration. Ce calcul étend les données expérimentales de GOTO, FLECK & WARD à d'autres domaines de concentrations en cation, ces auteurs ayant donné les domaines de précipitation pour une seule concentration (4).

Le calcul est effectué de la manière suivante : à partir de la relation

$$pS = 2 pK + pM^{2+} + 2 p \left| (C_9H_6NOH) H^+ \right| - 4 pH$$

on obtient

$$pH = \frac{pM^{2+} + 2 pK + 2 p \left| (C_9H_6NOH) H^+ \right| - pS}{4} \quad \text{pour un cation bipoitif}$$

et

$$pH = \frac{pM^{2+} + 3 pK + 3 p \left| (C_9H_6NOH) H^+ \right| - pS}{6} \quad \text{pour un cation tripositif.}$$

En se fixant la concentration molaire en réactif à  $10^{-2}$ , ce qui est une concentration moyenne à la précipitation, on peut calculer d'après les relations ci-dessus, le pH de début de précipitation pour diverses concentrations en cation.

Les courbes des figures I3 (oxinates) et I4 (méthyloxinates) traduisent les résultats des calculs; elles ont l'avantage de montrer d'une manière très nette quels sont les cations qu'il est possible de séparer et pour quelles limites de concentrations ces séparations sont réalisables. On peut par exemple entrevoir la séparation de l'Al d'une solution contenant du manganèse en effectuant la précipitation en milieu tamponné de pH 4,1 à 4,4.



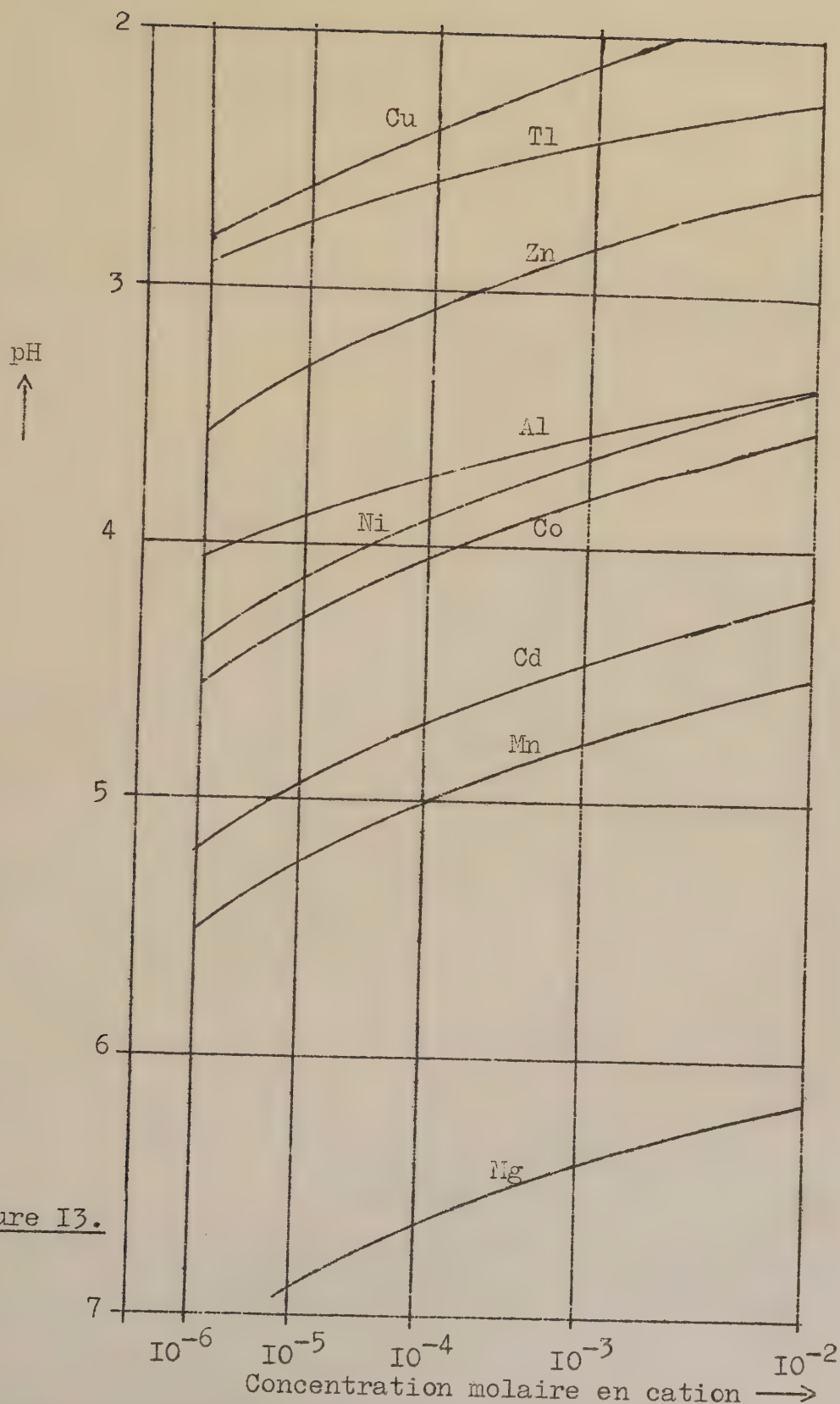


Figure 13.

pH de début de précipitation des oxinates en fonction de la concentration.



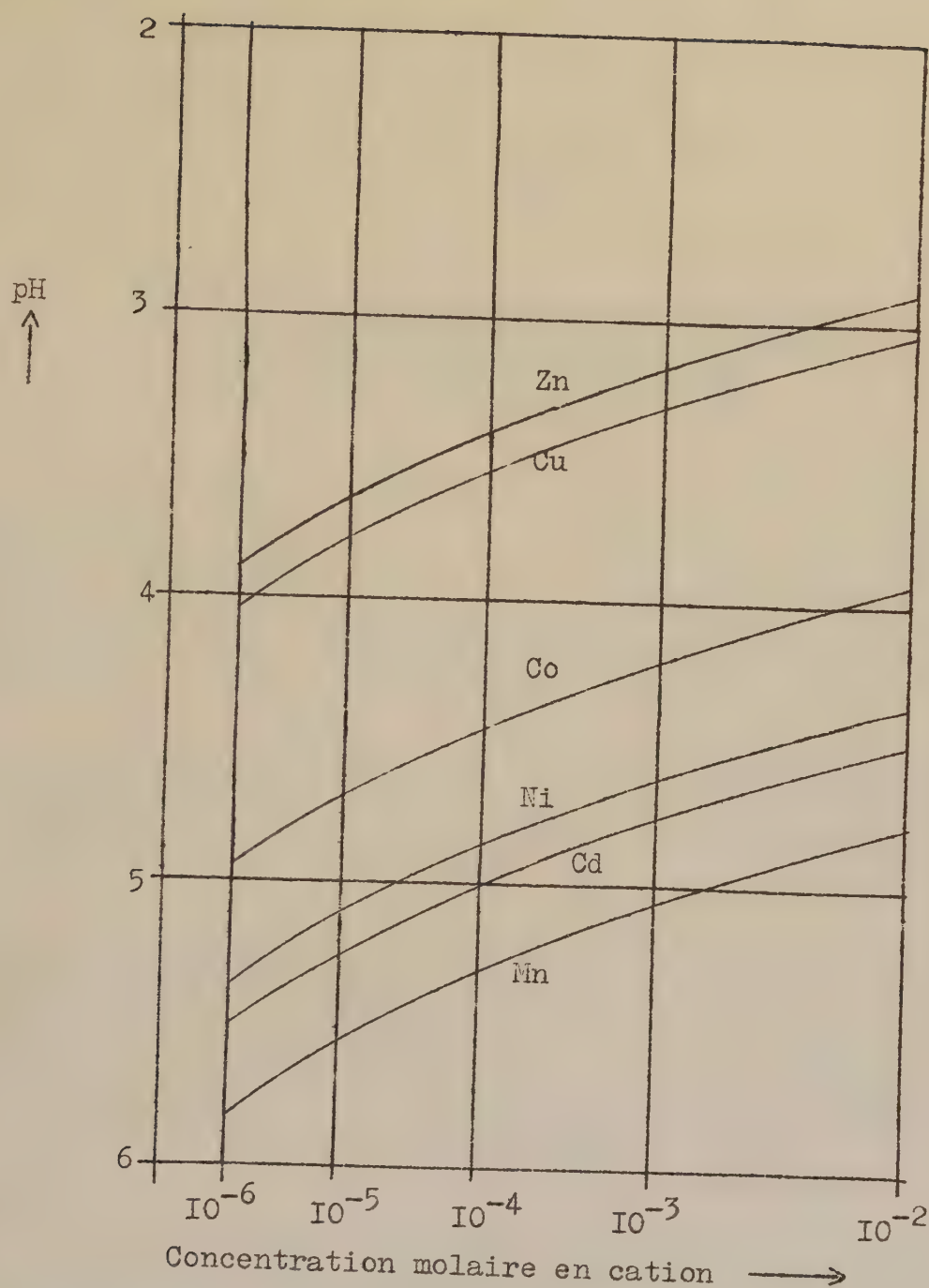


Figure I4.

pH de début de précipitation des méthylloxinates en fonction de la concentration.



## C H A P I T R E      I V .

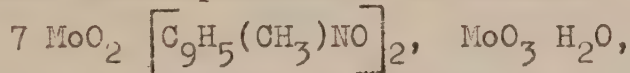
-----=:O=:-----

### ETUDE DE LA PRECIPITATION DU VANADIUM, DU MOLYBDENE ET DU TUNGSTENE, PAR L'OXINE ET LA METHYLOXINE.

Alors que les cations bi et tripositifs forment des oxinates et des méthyloxinates du type  $\text{Me}(\text{Ox})_n$  :  $n$  étant la charge du cation considéré et  $\text{Ox}$  le reste organique, les cations des colonnes IV, V et VI de la classification périodique forment avec l'oxine et la méthyloxine des complexes peu solubles d'un type différent ainsi que l'ont montré différents auteurs et nous-même par l'analyse thermogravimétrique (45) et (46).

Les composés de V, Mo et W ont une composition bien établie; par contre, il n'en est pas de même pour ceux de Ti et Zr qui paraissent constituer un stade intermédiaire et dont la composition varie suivant les conditions de précipitation, principalement suivant le pH du milieu.

Dans le groupe V nous avons étudié seulement les composés du Vanadium et nous avons mis en évidence que le précipité correspond à  $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$  pour l'oxine et à  $\text{VO}(\text{OH})[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NO}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  pour la 2-méthylloxine. Dans le groupe VI, le molybdène et le tungstène forment avec l'oxine les composés  $\text{MoO}_2[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}]_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{WO}_2[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}]_2$ ; avec la méthyloxine la composition du molybdate correspondrait à la formule



tandis que le précipité obtenu avec le tungstène serait plus complexe; il se forme dans ce cas un précipité à froid, en solution acide ou sensiblement neutre, mais à chaud le précipité est totalement soluble.

Nous avons tenté d'éclaircir le mécanisme de formation de ces précipités en traçant les courbes de précipitation dans les mêmes conditions que pour les oxinates et méthyloxinates des cations bi et tripositifs.



La technique opératoire est la même que pour les oxinates et méthyloxinates. Pour le vanadium la solution est préparée à partir de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  recristallisé deux fois; elle est sensiblement 0,02 M en vanadium. La solution de molybdène est préparée à partir de molybdate d'ammonium  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  R.P.; elle est 0,05 M en molybdène. Il en est de même pour la solution de tungstène préparée à partir du Tungstate de sodium  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  R.P.

A. - COURBE DE PRECIPITATION DU VANADIUM PAR  
L'OXINE (Figure I5).

A 25 cm<sup>3</sup> de solution 0,02 M en  $\text{V}^{5+}$  on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'oxine 0,1 M en solution dans HCl 0,2 M. Mais le milieu n'est pas assez acide et l'on est contraint de rajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl N pour que le précipité n'apparaisse pas. On complète ensuite à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau.

La neutralisation est faite en deux temps : on ajoute d'abord 10 cm<sup>3</sup> de NaOH N, puis de la soude 0,1 N. La courbe de neutralisation donne lieu aux observations suivantes :

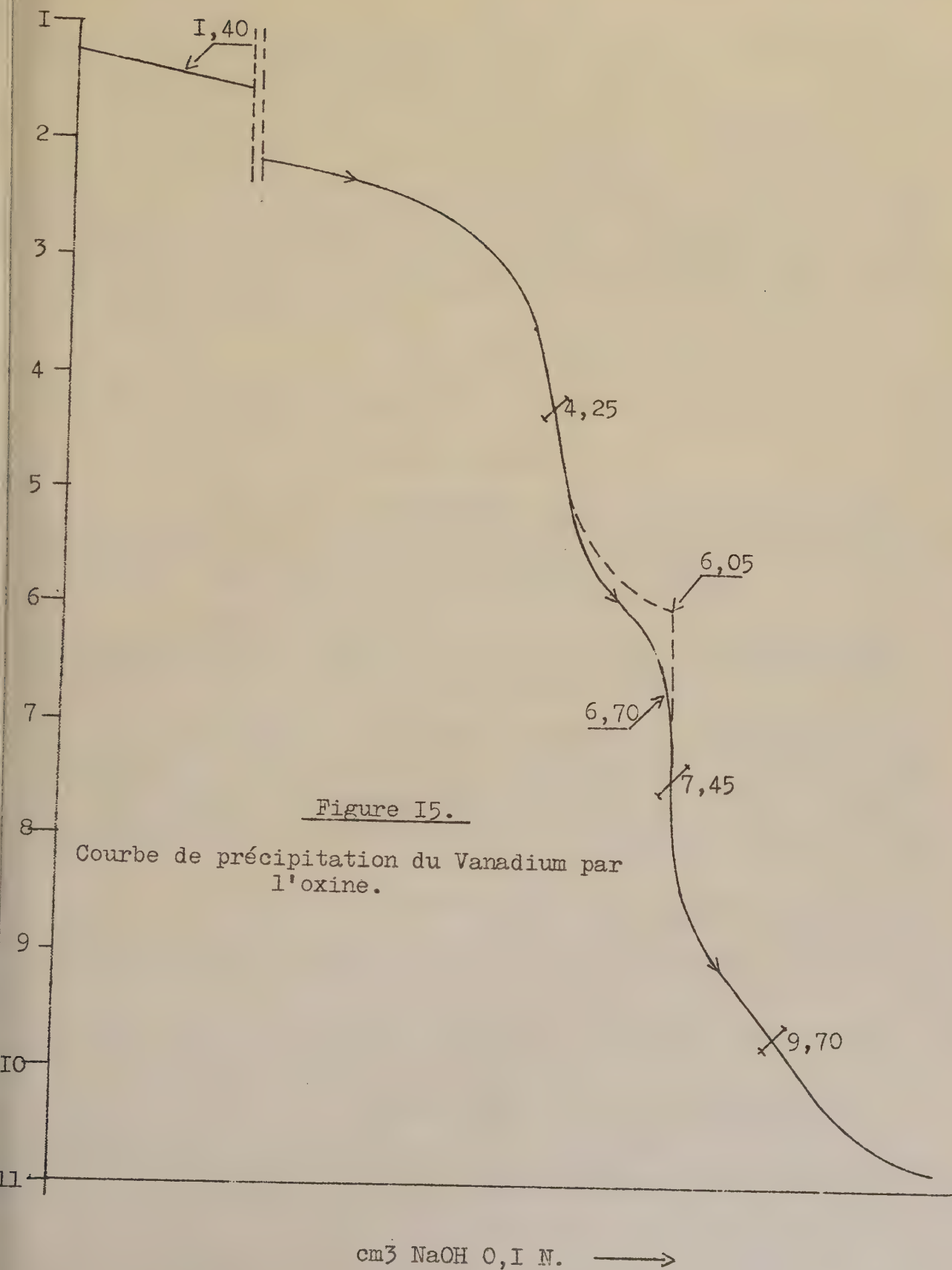
a) Le pH croît lentement et régulièrement au fur et à mesure de l'addition de soude N. Un trouble jaunâtre apparaît à pH 1,05 environ; le précipité gélatineux devient très net à pH = 1,15;

b) En poursuivant la neutralisation par la soude 0,1 N, le volume du précipité croît pendant qu'il vire au noir verdâtre vers pH = 1,4. Le pH croît d'une manière uniforme jusque vers pH = 2,70; puis de plus en plus rapidement jusqu'à un point d'inflexion situé à pH = 4,25;

c) Au-delà de pH = 5,60 l'augmentation de pH est moins rapide pendant que le précipité disparaît; et cette disparition est complète pour une valeur du pH comprise entre 6,50 et 6,70. On note alors une brusque variation de pH avec un point d'inflexion situé à pH = 7,45, valeur qui correspond au point isoélectrique de l'oxine. La distance qui sépare les deux points d'inflexion est égale sensiblement à 5 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1 N;

d) En poursuivant l'addition de soude 0,1 N, le pH croît encore assez rapidement avec quelques anomalies vraisemblablement dues aux ions vanadiques en solution;







e) En reprenant la neutralisation à ce stade, mais en sens inverse (courbe en pointillé) par HCl 0,1 N on obtient une courbe superposable à la précédente, courbe qui permet de préciser le pH de formation du précipité en milieu sensiblement neutre; celui-ci apparaît à pH = 6,05 et le palier de formation est un peu mieux accusé. Le mécanisme de formation du composé de vanadium n'est pas un phénomène simple; il semble difficile à interpréter du fait de la complexité des ions vanadiques qui existent en solution en fonction du pH. Le précipité apparaît en milieu fortement acide et le composé jaunâtre gélatineux initial vire rapidement au noir. Au composé jaune, MONTEQUI & GALLEG0 (57) ont donné la composition



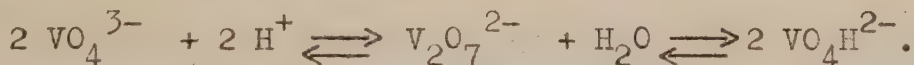
ces mêmes auteurs attribuent au précipité noir :



L'analyse thermogravimétrique nous a permis de préciser que ce dernier composé n'existe qu'à une température supérieure à 270° C et que le précipité, séparé et séché, de la manière habituelle, avait la composition  $VO(OH) \cdot C_9H_6NO)_2$ .

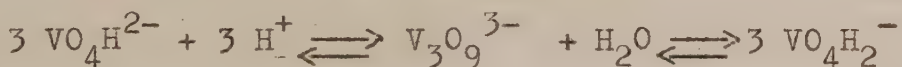
D'après la courbe de neutralisation on ne peut expliquer facilement la formation du composé jaune, d'ailleurs très peu stable; il en est de même du composé noir.

Cependant, les travaux de CARPENI & SOUCHAY (58), sur la constitution des vanadates en solution aqueuse, permettent de formuler une hypothèse plausible. D'après ces auteurs, à pH supérieur à 11 on a uniquement les ions orthovanadiques  $VO_4^{3-}$ . La neutralisation de ces ions conduit à pH 9,70-10 aux ions pyrovanadiques



Le point d'inflexion noté sur la courbe de neutralisation à pH 9,70 correspondrait sensiblement à cet équilibre.

Pour des valeurs inférieures du pH ces ions sont en équilibre avec les ions méta suivant :



neutralisation qui nécessite un équivalent d'acide et qui correspond effectivement aux 5 cm<sup>3</sup> de HCl 0,1 N que l'on a utilisés entre les pH 9,70 et 7,45.



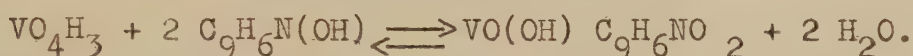
Il semble que c'est au cours du 3ème stade de neutralisation



que la précipitation commence. A cet instant on peut aussi envisager la neutralisation des ions méta suivant :



l'acide vanadique réagissant à son tour avec l'oxine suivant :



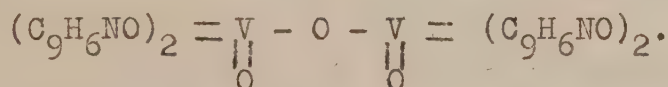
Vers pH = 6 la concentration en oxine non ionisée est élevée puisqu'on se trouve au voisinage du point isoélectrique et elle ne fait que croître au fur et à mesure que l'acidité du milieu augmente.

La réaction globale entre les deux points d'inflexion: 7,45 et 4,25 peut s'écrire :



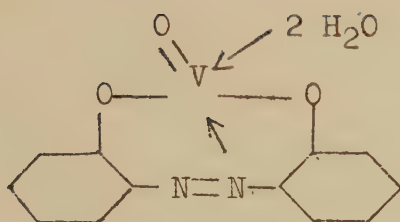
Il ne semble donc pas que la formation d'un composé insoluble de vanadium avec l'oxine soit une réaction de caractère ionique comme dans le cas des cations bi et tripositifs. Dans le milieu très nettement acide, où apparaît le précipité, il est peu vraisemblable que l'on se trouve en présence de cations vanadiques susceptibles de réagir avec l'oxine, mais bien en présence d'acide vanadique non ionisé. Il semblerait que dans ce milieu on doive obtenir le composé  $\text{VO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  mais l'encombrement des trois restes organiques est supérieur au rayon de l'ion vanadium.

L'existence du groupement hydroxyle libre dans  $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$  est confirmée par la déshydratation qui a lieu vers 270° et qui conduit au composé



DREW & DUNTON (59) ont obtenu des composés similaires avec les sels de vanadium quadrivalents et certains colorants hydroxylazoïques, composés insolubles formés par réaction de l'hydroxyl avec l'hydroxyde de vanadyle :



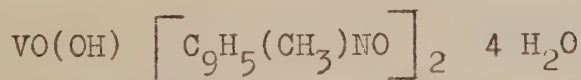


B. - COURBE DE PRECIPITATION DU VANADIUM PAR LA METHYLOXINE (Fig. 16).

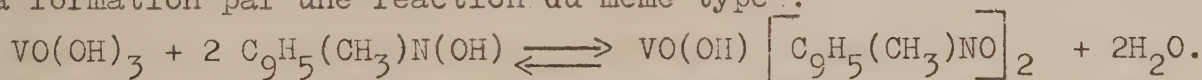
La neutralisation est effectuée dans les mêmes conditions que pour la précipitation avec l'oxine.

Là encore le précipité apparaît dans un zône nettement acide, pH = 2,12 mais le composé gélatineux initial conserve sa coloration jaune intense. La courbe de neutralisation ne présente plus la même allure que celle obtenue avec l'oxine. Si l'on observe une brusque variation à partir de pH = 3, ce saut est unique, et se prolonge jusqu'aux environs de pH = 9, le point d'inflexion étant situé à pH = 6,10. Au-delà, le pH croît régulièrement pendant que le précipité disparaît, et la solution est limpide à pH = 10,45. La même neutralisation effectuée en sens inverse donne une courbe sensiblement identique, permettant de préciser le pH de formation du précipité. La solution se trouble à pH = 9,85 et le précipité apparaît nettement à 9,50.

Ainsi, pour la même concentration, le composé obtenu avec la méthyloxine a un domaine d'existence plus étendu dans la région alcaline que celui obtenu avec l'oxine. Le sel de méthyl-oxine

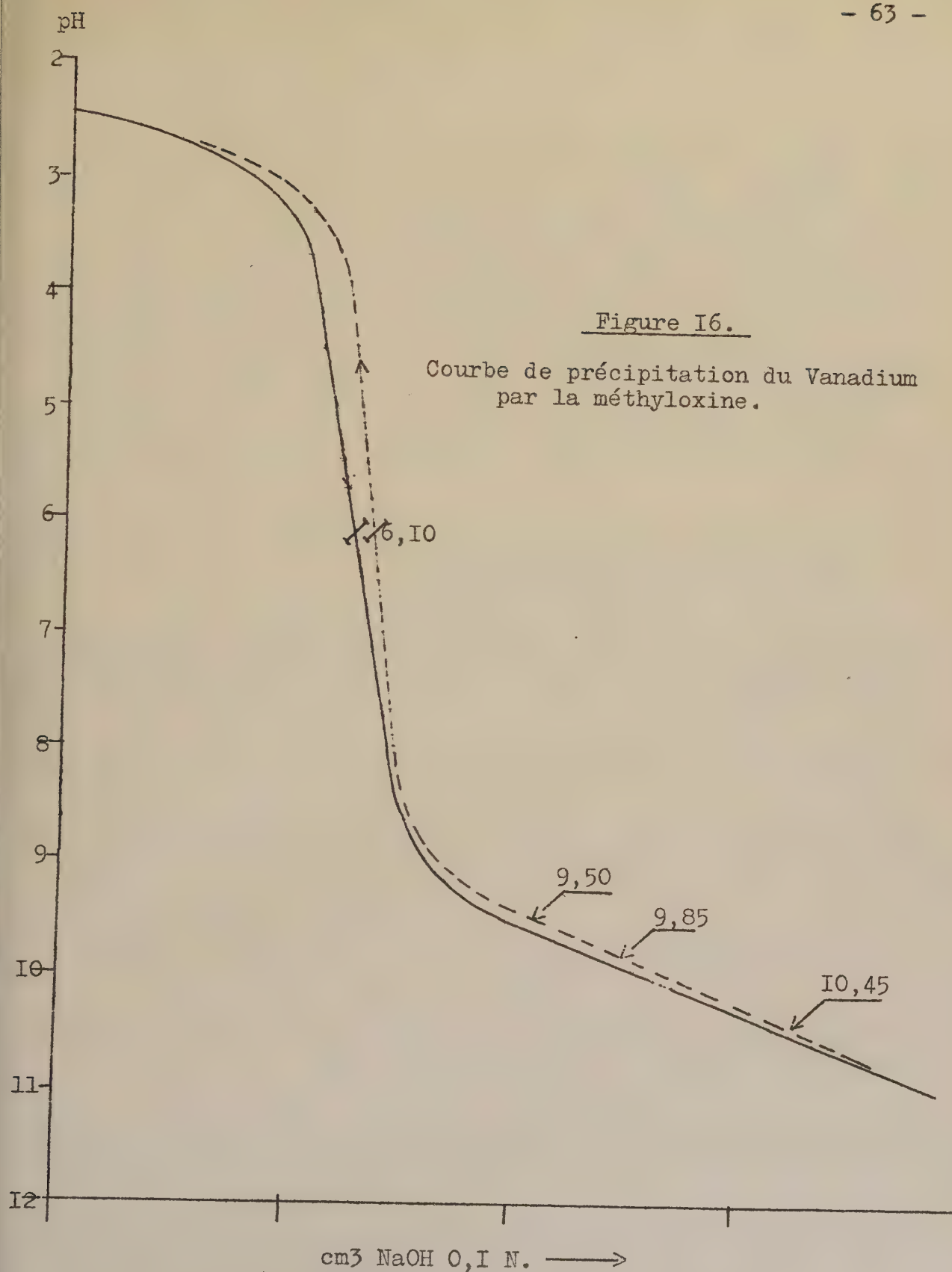


qui précipite, ayant une formule analogue à celle du sel d'oxine à l'eau d'hydratation près. On peut vraisemblablement expliquer sa formation par une réaction du même type :



Comme le composé apparaît en solution alcaline dans une zône qui englobe les différents stades de neutralisation des ions vanadiques il est normal qu'aucune anomalie n'indique ces transformations.







On peut, en outre, s'étonner que dans les mêmes conditions le dérivé de la méthyloxine précipite avec 4 moles d'eau d'hydratation, tandis que le dérivé de l'oxine précipite à l'état anhydre (voir analyse thermogravimétrique : chap. II). Nous devons en conclure que l'empêchement stérique du groupe  $\text{CH}_3$ , invoqué pour expliquer les différences de taux d'hydratation entre les oxinates et méthyloxinates des cations bi et tripositifs n'interviendrait plus de la même façon dans les composés plus complexes que l'on obtient avec le vanadium; dans une certaine mesure, ceci apporterait une preuve supplémentaire de la différence du mode de formation et par suite de la différence de structure qui doit exister entre les composés de vanadium et ceux des métaux bi et trivalents. Nous reviendrons sur ce point dans les conclusions du présent chapitre.

#### C. - COURBE DE PRECIPITATION DU MOLYBDENE PAR L'OXINE (Figure I7).

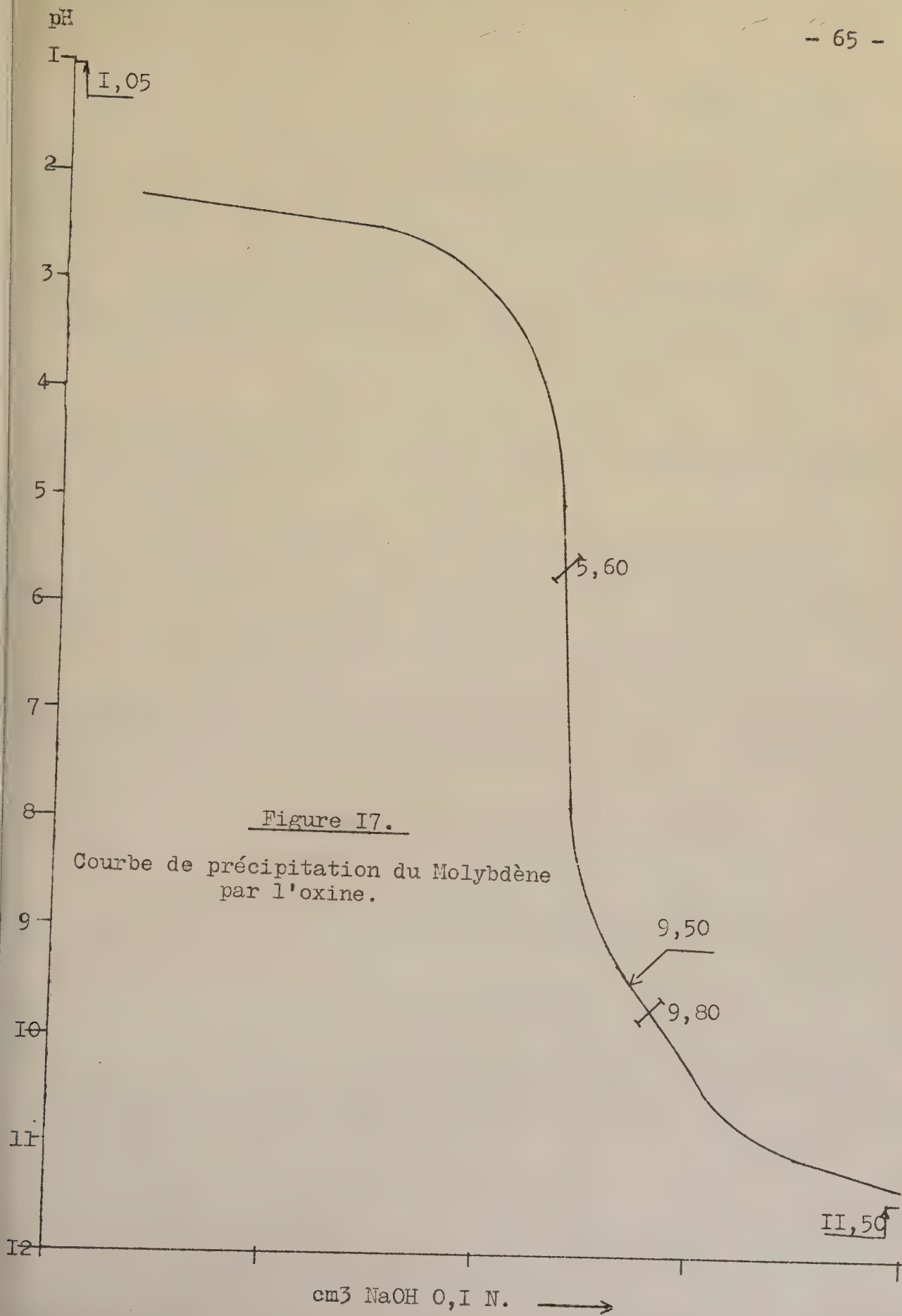
La courbe de neutralisation obtenue à partir d'une solution 0,05 M en molybdène, la neutralisation étant effectuée d'abord par la soude N, puis par la soude 0,1 N, présente les accidents suivants :

- à  $\text{pH} = 1,05$  la solution se trouble et le précipité est très net à  $\text{pH} = 1,13$ .
- la précipitation se poursuit jusqu'à  $\text{pH} 2,60$  où elle est achevée comme en témoigne la rapide augmentation du  $\text{pH}$  observée ensuite. Un point d'inflexion apparaît à  $\text{pH} 5,60$ .
- Au delà de 8,70 le  $\text{pH}$  croît encore rapidement jusqu'à 10,90; entre 9,70 et 9,80 on constate une légère inflexion pour une addition de 5  $\text{cm}^3$   $\text{NaOH}$  0,1 N.
- Pour des valeurs de  $\text{pH}$  supérieures à 10,90 l'augmentation est lente, tandis que le précipité se redissout lentement; la dissolution est complète à  $\text{pH} = 11,50$ .

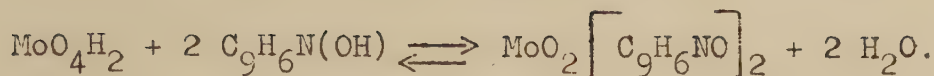
Tracée en sens inverse, en neutralisant la solution alcaline par  $\text{HCl}$  0,1 N, la courbe présente la même allure et le précipité apparaît à  $\text{pH} = 9,50-9,40$ .

A cause de la complexité des ions molybdiques en solution, il est difficile d'interpréter le mécanisme de formation du précipité; apparaissant en milieu très acide on peut admettre qu'il se forme à partir d'acide molybdique suivant :







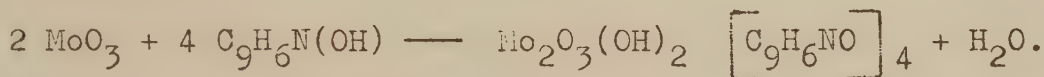


L'inflexion observée à pH = 5,60 où la précipitation est complète, correspond à la neutralisation des ions  $\text{H}^+$  présents dans la solution. Vers 9,50 le précipité se redissout partiellement en même temps que l'oxine libérée s'ionise et que l'on neutralise partiellement les anions molybdiques.

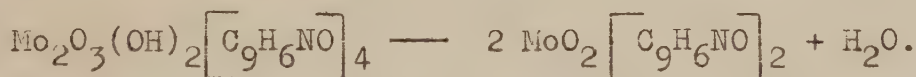
Cependant, on peut envisager une interprétation légèrement différente, si l'on tient compte que le précipité obtenu dans les conditions ordinaires à la composition



l'eau n'étant pas forcément de l'eau d'hydratation. Un acide molybdique plus ou moins hydraté réagirait avec l'oxine suivant la réaction globale



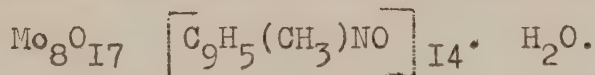
Au-dessus de  $135^\circ \text{C}$  ce complexe de l'oxine perdant une molécule d'eau suivant :



Cette hypothèse interprète de façon plus vraisemblable l'élimination de la demi-molécule d'eau à  $135-140^\circ$  et surtout elle cadre mieux avec le composé insoluble méthyloxine-molybdène.

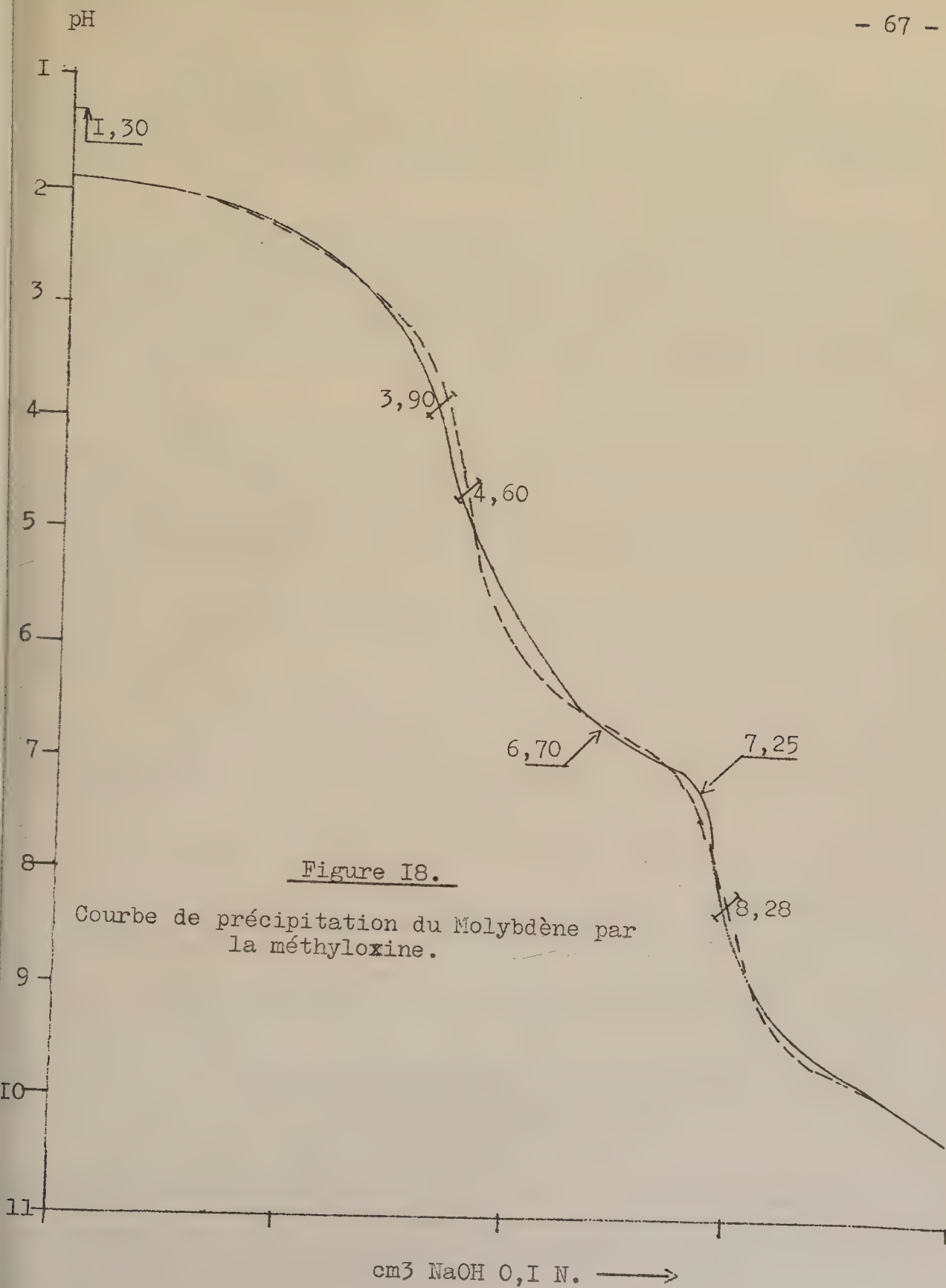
#### D. - COURBE DE PRECIPITATION DU MOLYBDENE PAR LA METHYLOXINE (Figure 18).

Nous avons vu au chapitre II que la méthyloxine forme avec les ions molybdiques, un composé peu soluble de constitution complexe auquel nous avons cru devoir attribuer la formule:



Le précipité apparaît à pH = 1,30 et la courbe de neutralisation ne présente aucun accident tant que se forme le composé insoluble; la précipitation achevée à partir de pH 2 environ, la courbe s'infléchit alors et présente un premier point d'inflexion à pH = 3,90.



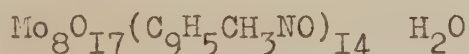




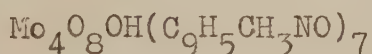
L'augmentation de pH devient ensuite de plus en plus lente, pendant que le précipité disparaît progressivement. A pH = 7,25 la solution est limpide et on constate une nouvelle et brusque variation du pH dont le point d'inflexion est à 8,30. Au delà, la croissance du pH est lente et régulière.

La neutralisation en sens inverse donne des résultats identiques; seul, le saut de pH correspondant à la précipitation est un peu mieux accusé et le point d'inflexion est situé à pH = 4,60. Le précipité apparaît dès pH = 6,70. La quantité de soude 0,1 N nécessaire pour passer d'un point d'inflexion à l'autre varie entre 12 et 13,5 cm<sup>3</sup> pour 10 cm<sup>3</sup> de la solution 0,05 M en Mo.

Dans l'incertitude où l'on est actuellement sur les formules à attribuer aux molybdates et acides molybdiques en solution, il est aussi prématuré de chercher une explication détaillée de leur précipitation par la méthyloxine que par l'oxine. Nous croyons cependant justifié d'écrire provisoirement le sel hydraté de la méthyloxine



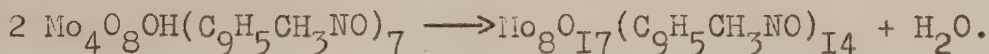
sous la forme



dont la réaction de formation, rappelant celle du précipité avec l'oxine serait :



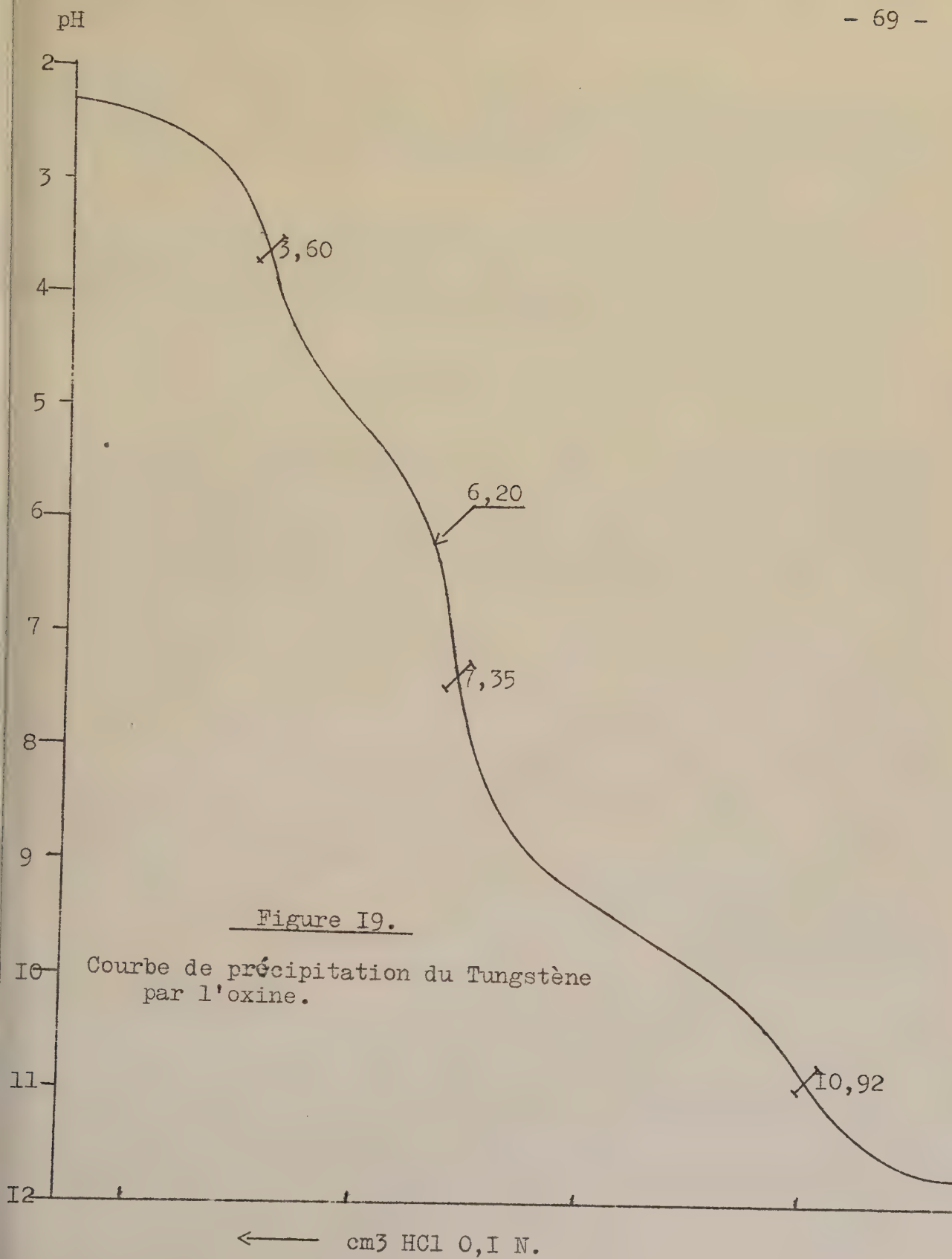
Quant à la perte d'eau, entre 170 et 250°, que révèle l'analyse thermogravimétrique (chap. II), elle correspondrait à la transformation :



#### E. - COURBE DE PRECIPITATION DU TUNGSTENE PAR L'OXINE (Figure I9).

L'acide tungstique étant insoluble en milieu acide, il n'est pas possible de tracer la courbe de neutralisation et de déterminer le pH du milieu dans lequel apparaît le composé du tungstène pour le domaine acide. Cependant, à partir d'une solution alcaline de tungstate de soude 0,05 M, on peut tracer la







courbe de neutralisation par addition d'HCl 0,1 N. On observe une première inflexion à pH = 10,90, puis une seconde inflexion située à pH = 7,35 au voisinage du point isoélectrique de l'oxine. Le précipité apparaît à pH = 6,20 et la précipitation est complète à 3,60.

Nous n'avons pas tracé de courbe pour le composé de la méthyloxine et du tungstène. Si, à froid, on obtient un précipité qui n'est pas de l'acide tungstique, ce précipité disparaît totalement lorsqu'on tiédit la solution.

#### F. - CONCLUSIONS.

Dans le tableau XIV nous avons résumé les valeurs intéressantes qui résultent du tracé de nos courbes de précipitation: les deux premières colonnes indiquent le pH où commence à apparaître le précipité, suivant que l'on vient du milieu acide (col. 1) ou du milieu alcalin (col. 2); dans la 3ème colonne nous avons porté les pH du point d'inflexion où l'on peut considérer comme la limite d'insolubilité du précipité.

T A B L E A U            XIV.

| Composé                 | pH d'apparition du précipité |               | pH du point d'inflexion |
|-------------------------|------------------------------|---------------|-------------------------|
|                         | Zône acide                   | Zône alcaline |                         |
| Vanadium + Oxine        | 1 - 1,15                     | 6,05          | 4,25                    |
| Vanadium + Méthyloxine  | 2,10 - 2,15                  | 9,85          | 6,10                    |
| Molybdène + Oxine       | 1,05 - 1,13                  | 9,40 - 9,50   | 5,60                    |
| Molybdène + Méthyloxine | 1,30                         | 6,70          | 3,90 - 4,60             |
| Tungstène + Oxine       | -                            | 6,20          | 3,60                    |

Il n'apparaît plus possible de calculer, comme nous l'avons fait au chapitre précédent pour les composés des métaux bi et trivalents, des produits de solubilité. Le mode de formation des composés de l'oxine et de la méthyloxine avec les métaux des groupes IV, V et VI obéit à des réactions trop complexes : avec le Titane et le Zirconium, les composés ne sont pas définis

### THEORY OF THE EARTH

The theory of the earth is a branch of geology which deals with the origin and development of the earth and its various parts. It is a science which seeks to explain the processes which have shaped the earth and its various parts. The theory of the earth is a branch of geology which deals with the origin and development of the earth and its various parts. It is a science which seeks to explain the processes which have shaped the earth and its various parts.

### THEORY OF THE EARTH

The theory of the earth is a branch of geology which deals with the origin and development of the earth and its various parts. It is a science which seeks to explain the processes which have shaped the earth and its various parts. The theory of the earth is a branch of geology which deals with the origin and development of the earth and its various parts. It is a science which seeks to explain the processes which have shaped the earth and its various parts.

The theory of the earth is a branch of geology which deals with the origin and development of the earth and its various parts. It is a science which seeks to explain the processes which have shaped the earth and its various parts. The theory of the earth is a branch of geology which deals with the origin and development of the earth and its various parts. It is a science which seeks to explain the processes which have shaped the earth and its various parts.

tandis qu'avec le Vanadium, le Molybdène et le Tungstène, les précipités ont une composition assez bien déterminée et sont justiciables d'une application analytique. Cependant, pour ces derniers, il n'apparaît pas indiqué d'écrire leur réaction de formation en faisant intervenir l'action d'un cation métallique sur l'ion oxinate comme nous l'avons fait pour les chélates normaux des cations bi et tripositifs. Nous croyons plutôt que l'acide peu ionisé réagit tout simplement avec la fonction base de l'oxine ou de la méthyloxine pour donner un sel, ce qui revient à dire que nous préparons des vanadates, des molybdates et des tungstates d'oxine ou de méthyloxine, et non pas des oxinates ou méthyloxinates de vanadium, molybdène ou tungstène.

L'analyse thermogravimétrique, les courbes de précipitation et les calculs de produits de solubilité établissent une analogie assez marquée entre les oxinates et les méthyloxinates des cations bi et tripositifs; les seules différences de taux d'hydratation et de stabilité thermique peuvent très bien s'expliquer en faisant intervenir l'empêchement stérique du groupe  $\text{CH}_3$  de la méthyloxine. Par contre, nous venons de constater que l'oxine et son dérivé méthylé se conduisent de façon notablement différente dans leurs réactions avec les sels de vanadium, molybdène et tungstène; les résultats de l'analyse thermogravimétrique et surtout les courbes de précipitation apparaissent nettement différenciées. Nous y voyons là une nouvelle preuve que les réactions de précipitation n'obéissent plus aux mêmes mécanismes que pour la formation des chélates normaux; on peut alors supposer que l'introduction de  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  de l'azote ayant, comme nous l'avons vu, pour effet d'augmenter la basicité de l'oxine, cette exaltation favorise la formation du sel. Il en résulte alors, dans le cas du vanadium, un domaine de précipitation beaucoup plus étendu pour la méthyloxine que pour l'oxine; dans le cas du molybdène, la méthyloxine plus basique se combine en moins forte proportion que l'oxine à l'acide molybdique. Dans tous les cas, il n'y aurait plus lieu de faire intervenir des considérations d'empêchement stérique dans la structure de ces composés.

---



## C H A P I T R E     V.

-----:o=:-----

### QUELQUES REMARQUES SUR L'EMPLOI DE L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE EN CHIMIE ANALYTIQUE.

Les grandes possibilités qu'offre l'oxine dans le domaine de l'analyse sont amplement décrites dans tous les Ouvrages relatifs à l'utilisation des réactifs organiques et nous avons cité les principaux dans notre premier chapitre. Reprenant nous-même, par de nouveaux moyens physicochimiques, l'étude des précipitations par l'oxine et l'  $\alpha$  méthyloxine, nous avons, au moyen de l'analyse thermogravimétrique (chap. II) précisé un certain nombre de formules et relevé pas mal d'inexactitudes figurant dans la littérature; nous avons également (chap. III et IV) fixé avec beaucoup plus de précision que nos prédécesseurs les pH de précipitation de ces composés ainsi que les valeurs des produits de solubilité lorsque ceux-ci étaient calculables. Cette partie "positive" de notre travail confirme l'intérêt que l'on est en droit de porter à de tels réactifs analytiques dans la mesure cependant où l'on résiste à la tendance de leur attribuer le caractère de réactifs universels.

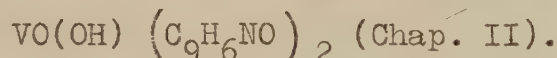
Dans le désir de modérer l'engouement que pourrait manifester en toute innocence l'analyste non averti des limites d'emploi de ces réactifs organiques, nous n'avons pas cru inutile de décrire dans le présent chapitre, les essais infructueux que nous avons tentés pour doser le vanadium avec exactitude d'une part et effectuer la séparation molybdène-tungstène d'autre part. Pour résoudre ces problèmes, l'emploi de l'oxine et de la méthyloxine paraissait justifié d'après les conclusions des chapitres précédents; l'expérience ayant démenti ces prévisions pour des raisons que nous essaierons d'éclaircir, il nous paraît important d'exposer cette partie "négative" de notre travail. C'est à notre avis, une mise en garde utile contre toute prévision hâtive et insuffisamment étayée expérimentalement.



A. - ETUDE CRITIQUE DU DOSAGE DU VANADIUM  
PAR L'OXINE ET LA METHYLOXINE.

1) Précipitation du Vanadium par l'oxine.

L'oxine forme avec les solutions de vanadium pentavalent un composé peu soluble dont la composition, établie par analyse thermogravimétrique et par dosage d'oxydo-réduction, correspond à



Ce composé se forme en milieu nettement acide, dans une zone de pH comprise entre 1,40 et 6,05, la précipitation étant totale entre les pH 3 et 4,25 comme on peut le prévoir par l'examen de la courbe de précipitation en fonction du pH (chap. IV - fig. 15).

La concentration utilisée lors du tracé de cette courbe correspond sensiblement à une solution 0,005 M en vanadium, soit  $5 \cdot 10^{-3}$  molaire.

Nous avons choisi cette concentration pour vérifier le domaine de pH dans lequel la précipitation est quantitative.

a) Mode opératoire.

La solution initiale de métavanadate d'ammonium, sensiblement 0,02 M en  $\text{V}^{+5}$ , est diluée au volume convenable pour obtenir une solution environ 0,005 M après addition des réactifs : oxine 0,1 M en solution dans HCl 0,2 N avec un excès de 10 %, puis tamponnée pour amener au pH voulu de précipitation. Le pH est mesuré au potentiopHmètre M.E.C.I. à électrode de verre.

On porte alors à l'ébullition un court instant et laisse décanter pendant une demi-heure au bain-marie à 80-90°; le précipité noir très fin décante alors très bien et il est rapidement filtré sur creuset filtrant de porosité N° 4, lavé à l'eau, séché à l'étuve à 140-150° pendant 2 heures, puis pesé. Les calculs sont faits en se basant sur la formule que nous avons attribuée au précipité :



β) Résultats. -

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XVI et représentés graphiquement par la figure 20.



T A B L E A U XVI.

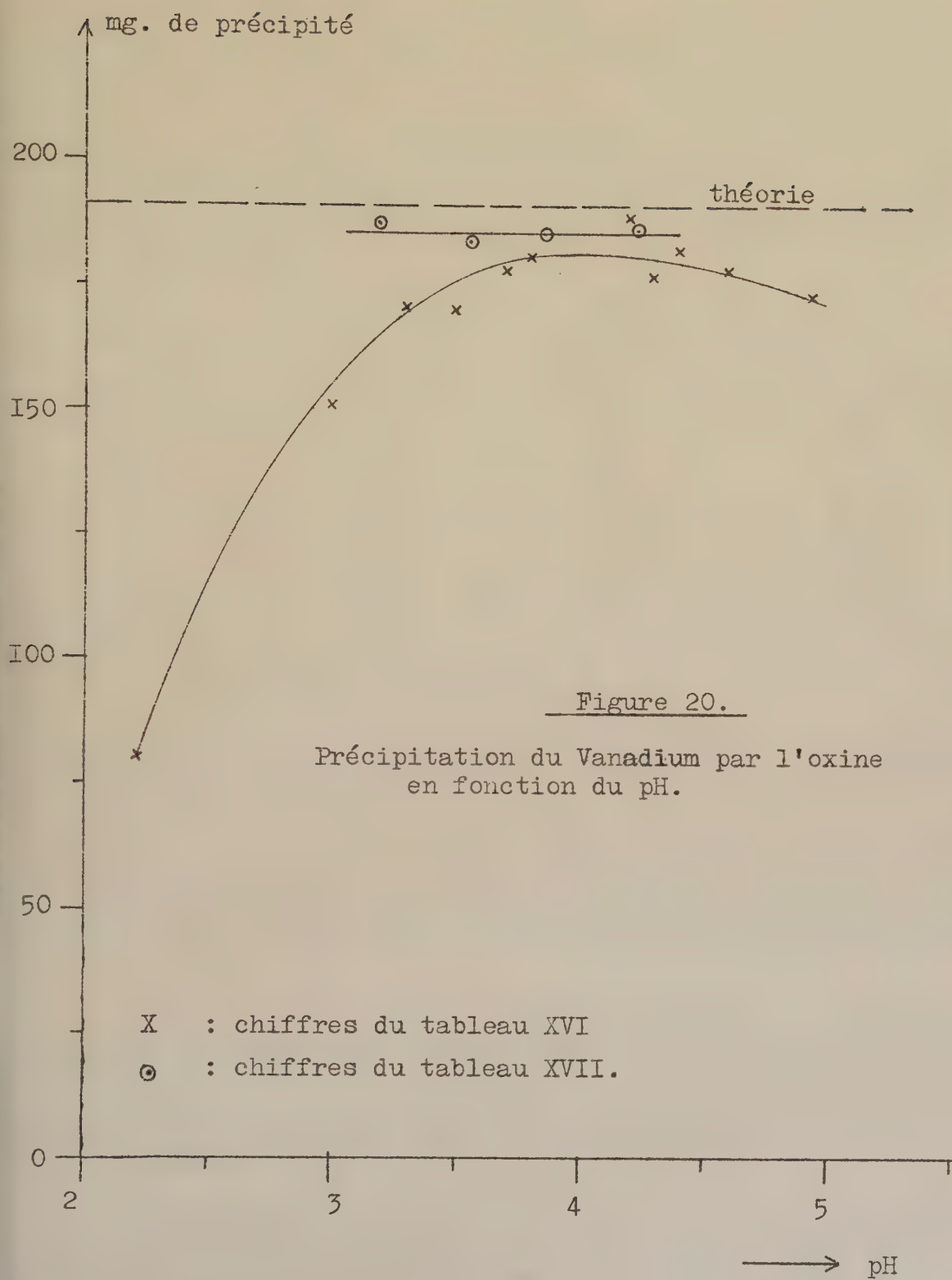
| Essai N° | pH de<br>précipitation | Poids de pré-<br>cipité obtenu<br>mg. | V<br>correspondant<br>mg. |
|----------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| I        | 2,20                   | 80,4                                  | 10,98                     |
| 2        | 2,50                   | 126,8                                 | 17,32                     |
| 3        | 2,80                   | 162,8                                 | 22,24                     |
| 4        | 3,00                   | 152,0                                 | 20,76                     |
| 5        | 3,30                   | 171,5                                 | 23,43                     |
| 6        | 3,50                   | 170,0                                 | 23,22                     |
| 7        | 3,70                   | 178,4                                 | 24,37                     |
| 8        | 3,80                   | 181,4                                 | 24,78                     |
| 9        | 3,90                   | 186,5                                 | 25,46                     |
| 10       | 3,90                   | 163,3                                 | 22,31                     |
| 11       | 4,20                   | 188,3                                 | 25,72                     |
| 12       | 4,30                   | 177,7                                 | 24,27                     |
| 13       | 4,40                   | 186,8                                 | 25,52                     |
| 14       | 4,60                   | 178,1                                 | 24,35                     |
| 15       | 4,95                   | 172,7                                 | 23,59                     |

La solution initiale utilisée contenant 26,1 mg. de V, ce qui correspond à 191 mg. de précipité  $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$ , on constate que cette valeur théorique n'est jamais atteinte par les poids de précipité obtenu. La meilleure valeur 188,3 mg. qui est obtenue au pH 4,20, c'est-à-dire celui de la première inflexion de la courbe de précipitation (fig. 15) est encore 1,4 % plus faible que la théorie. Pour des pH différents l'erreur devient beaucoup plus importante et l'irrégularité des points laisse supposer que la seule variation du taux de précipitation en fonction du pH n'est pas seule en cause.

D'autre part, on constate que le filtrat des divers essais est souvent trouble malgré l'utilisation de creusets n° 4; de plus, les eaux de lavage demeurent jaunes quel que soit le volume d'eau utilisé. Ces observations nous ont conduit à admettre que la principale cause d'erreur devait être la dissolution du précipité dans l'eau de lavage et ceci était d'autant plus vraisemblable que l'eau pure a un pH supérieur à 6,5 où, comme nous l'avons vu (fig. 15), le précipité se redissout.

Afin d'essayer d'améliorer ces résultats, nous avons donc effectué quelques nouveaux essais en utilisant cette fois une liqueur de lavage tamponnée à pH 4,3-4,4 par un tampon acide acétique-acétate d'ammonium. Après décantation du précipité à 80-90°, la filtration fut faite à la température ambiante et le







lavage aussi complet que possible avec la liqueur tampon était terminé par un passage rapide d'eau distillée. Les valeurs obtenues ainsi (tableau XVII et fig. 20) sont déjà beaucoup plus reproductibles et montrent bien que le poids maximum de précipité est obtenu entre les pH 3 et 4,25 comme le laissait prévoir l'allure de la courbe de précipitation de la figure 15. Il demeure cependant manifeste que les résultats, toujours inférieurs d'au moins 2 % à la théorie, laissent supposer que le précipité conserve une certaine solubilité, quelles que soient les conditions opératoires.

T A B L E A U      X V I I .

| Essai N° | pH de précipitation | Poids de précipité obtenu<br>mg. | V correspondant<br>mg. |
|----------|---------------------|----------------------------------|------------------------|
| 1        | 2,90                | 184,                             | 25,13                  |
| 2        | 3,20                | 187,                             | 25,54                  |
| 3        | 3,60                | 184,4                            | 25,19                  |
| 4        | 3,90                | 186,2                            | 25,43                  |
| 5        | 4,25                | 187,1                            | 25,56                  |
| 6        | 4,50                | 182,6                            | 24,94                  |

### 8) Solubilité du précipité.

Ainsi, dans les meilleures conditions de pH, la faible solubilité du précipité introduirait dans le dosage du vanadium par l'oxine une erreur systématique; on ne peut essayer de l'amoindrir qu'en réduisant au maximum le volume de la solution précipitante et des eaux de lavage. Pour nous assurer que le précipité est effectivement soluble et pour essayer de chiffrer cette solubilité, nous avons, dans une autre série d'essais, dosé le vanadium dans le précipité ainsi que celui restant en solution dans le filtrat.

La solution initiale contenait 0,92 mg. de  $V^{5+}$  par cm<sup>3</sup> sous forme de métavanadate d'ammonium. Cette solution fut dosée par la méthode classique d'oxydo-réduction avec le sulfate ferreux, l'excès de sulfate ferreux étant titré par une solution de  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

La solution de  $NH_4VO_3$  : 100 cm<sup>3</sup> est précipitée à pH = 4,25 par l'oxine en milieu tamponné acide acétique-acétate d'ammonium. La solution après décantation à 80-90° est laissée reposer à froid pendant 2 heures. Le précipité est filtré sur creuset N° 4, lavé à l'eau froide tamponnée à 4,3, puis rincé rapidement à l'eau; le volume final du filtrat est de 500 cm<sup>3</sup>.



Le précipité est séché pendant deux heures à 150°, puis pesé. Le poids du précipité obtenu pour trois dosages identiques correspond à 89,3 mg. de vanadium.

#### Dosage du vanadium contenu dans le filtrat.

Les 500 cm<sup>3</sup> du filtrat sont évaporés lentement jusqu'à sec. Au cours de la concentration le filtrat jaune laisse déposer un léger précipité noir, d'allure identique au premier. L'extrait sec est repris par 5 cm<sup>3</sup> de HClO<sub>4</sub> 65 %, 2 cm<sup>3</sup> de HNO<sub>3</sub>, d = 1,36, et évaporé à sec, pour détruire l'oxine; cette opération est répétée 3 fois. Le résidu final est nettement jaune orangé (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). On dose finalement ce résidu par colorimétrie sous forme d'acide phosphovanadotungstique, suivant la technique décrite par SANDELL (60).

#### Dosage du vanadium dans le précipité.

Le précipité séché et pesé, est ensuite analysé pour confirmer la proportion de vanadium correspondant à VO(OH)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>

Le précipité est dissout dans 40 cm<sup>3</sup> HCl concentré, 10 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> d = 1,36. On évapore lentement à sec ce qui élimine la majeure partie de l'oxine, reprend par 5 cm<sup>3</sup> de HClO<sub>4</sub>, évapore à nouveau à sec; on répète trois fois l'opération pour détruire la partie organique, puis dose le vanadium par oxydo-réduction au sulfate ferreux comme précédemment pour la solution de départ.

#### Résultats.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XVIII où se présente le bilan du vanadium avec sa répartition dans le filtrat et dans le précipité.

T A B L E A U XVIII.

| ! | !   | V    | ! | V         | ! | V         | ! | V          | ! | V       | ! |
|---|-----|------|---|-----------|---|-----------|---|------------|---|---------|---|
| ! | !   |      | ! |           | ! |           | ! |            | ! |         | ! |
| ! | Es- | ini- | ! | déduit du | ! | dosé dans | ! | dosé colo- | ! | total   | ! |
| ! | sai | tial | ! | poids de  | ! | le préci- | ! | rimétrique | ! | retrou- | ! |
| ! | N°  | mg   | ! | précipité | ! | pité      | ! | ment dans  | ! | vé      | ! |
| ! |     |      | ! |           | ! |           | ! |            | ! |         | ! |
| ! |     |      | ! |           | ! |           | ! |            | ! |         | ! |
| ! | I   | 92   | ! | 652,6     | ! | 89,2      | ! | 89,7       | ! | 1,6     | ! |
| ! | 2   | 92   | ! | 654,4     | ! | 89,4      | ! | 89,9       | ! | 1,65    | ! |
| ! | 3   | 92   | ! | 653,7     | ! | 89,3      | ! | 89,5       | ! | 1,75    | ! |
| ! |     |      | ! |           | ! |           | ! |            | ! |         | ! |

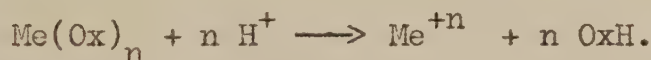


Ces résultats confirment donc bien que l'oxinate de vanadium possède une solubilité appréciable puisque près de 2 mg de vanadium se retrouvent dans les 500 cm<sup>3</sup> de filtrat et, bien que les meilleures conditions de pH aient été réalisées pour la précipitation et le lavage.

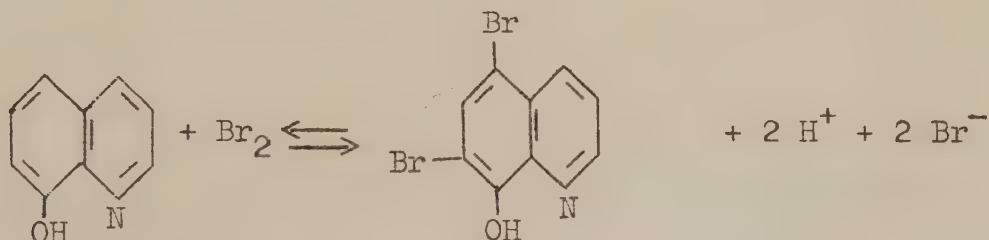
Ainsi, la solubilité du précipité atteindrait  $8,10^{-5}$  mole par litre à pH = 4,25.

### J) Essais de dosage volumétrique du précipité par bromatométrie.

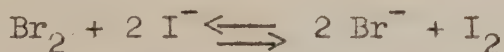
Les oxinates sont généralement solubles en milieu acide suivant :



Une méthode particulièrement commode pour doser les cations sous forme d'oxinate consiste à redissoudre dans un milieu suffisamment acide le précipité d'oxinate, puis à titrer l'oxine libérée par bromatométrie en utilisant le mélange bromure-bromate suivant la technique décrite dans la littérature (6I)



L'excès de brome est dosé par iodométrie :



1 cm<sup>3</sup> de  $\text{KBrO}_3$  0,1 N correspond à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mole d'oxine soit dans le cas d'un cation bivalent à  $1,25 \cdot 10^{-5}$  mole de ce cation précipité sous forme d'oxinate.

Cette méthode donne d'excellents résultats, surtout si l'on prend la précaution de bromer lentement l'oxine. Nous utilisons pour cette bromuration un dispositif qui donne de bons résultats: la burette qui contient la solution de bromate porte une



pointe effilée plongeant dans la solution acide d'oxine; on agite mécaniquement et on ajoute lentement le bromate : par exemple, 40 cm<sup>3</sup> de réactif en une demi-heure.

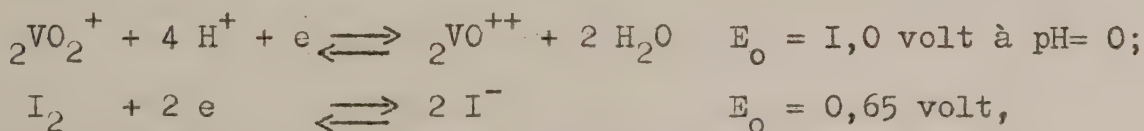
Il est bien évident que si la précipitation du vanadium par l'oxine n'est pas quantitative, il serait absurde d'espérer améliorer la précision du dosage en remplaçant la pesée du précipité par la détermination volumétrique de l'oxine qu'il contient. Il était cependant intéressant d'examiner ce dosage bromatométrique dans le cas du vanadium pour la raison suivante : si l'on pouvait déterminer correctement par ce procédé la quantité d'oxine et, par suite, de vanadium que contient le précipité, on obtiendrait de façon plus expéditive, un résultat entaché de la même erreur que celui du dosage gravimétrique; en augmentant alors ce dernier de 2 % qui représente sensiblement la perte de vanadium due à la solubilité du précipité, on disposerait ainsi d'une méthode assez rapide de détermination du vanadium. En fait, l'expérience nous a montré que le dosage volumétrique comporte une nouvelle cause d'erreur. En effet, en présence d'ions vanadiques l'oxine est bien bromée quantitativement, mais au cours du dosage de l'excès de brome une réaction secondaire intervient : les ions vanadiques sont réduits par l'iodure suivant la réaction :



qui libère une certaine quantité d'iode supplémentaire.

Cette oxydation est nettement mise en évidence en titrant l'oxine en présence de quantités croissantes d'ions vanadiques : le nombre de cm<sup>3</sup> de KBrO<sub>3</sub> 0,1 N légèrement inférieures à celles trouvées décroissent car la quantité d'iode libérée croît avec la quantité de vanadium ajouté. (Tableau XIX).

Le calcul théorique, en tenant compte de l'iode libéré par l'action oxydante des ions vanadiques VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, donne des quantités de KBrO<sub>3</sub> 0,1 N légèrement inférieures à celles trouvées expérimentalement, ce qui indique que la réduction des ions vanadiques n'est pas absolument quantitative dans le milieu où nous opérons. Les potentiels d'oxydo-réduction de l'iode et des ions vanadiques sont en effet assez voisins :



et ces potentiels s'égalisent à pH = 2,2.



La réduction des ions vanadiques étant limitée il s'ensuit qu'il faut un volume de bromate un peu plus élevé que ne l'indique la théorie.

T A B L E A U      X I X .

| ! Essai ! | ! cm <sup>3</sup> d'oxine ! | ! V ajouté ! | ! cm <sup>3</sup> de KBrO <sub>3</sub> retrouvés ! | ! cm <sup>3</sup> de KBrO <sub>3</sub> théoriques ! |
|-----------|-----------------------------|--------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| !         | ! N/IO !                    | ! mg !       | !                                                  | !                                                   |
| ! 1 !     | ! IO !                      | ! 0 !        | ! 39,50 !                                          | ! 39,50 !                                           |
| ! 2 !     | ! IO !                      | ! 0 !        | ! 39,50 !                                          | ! 39,50 !                                           |
| ! 3 !     | ! IO !                      | ! 4,6 !      | ! 38,80 !                                          | ! 38,60 !                                           |
| ! 4 !     | ! IO !                      | ! 9,2 !      | ! 37,65 !                                          | ! 37,60 !                                           |
| ! 5 !     | ! IO !                      | ! 13,8 !     | ! 36,85 !                                          | ! 36,80 !                                           |
| ! 6 !     | ! IO !                      | ! 23 !       | ! 35,25 !                                          | ! 34,90 !                                           |
| ! 7 !     | ! IO !                      | ! 46 !       | ! 30,90 !                                          | ! 30,50 !                                           |

Les résultats sont systématiquement trop élevés et en admettant que l'erreur maximum due à l'oxydation de l'iodure par le vanadium atteigne 5 %, l'erreur qui affecterait le dosage de l'oxinate serait voisine de 0,8 %. En utilisant cette forme de dosage le facteur serait le suivant :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de KBrO}_3 = 0,728 \text{ mg. de V}^{+5}.$$

Le dosage bromatométrique de l'oxinate de vanadium n'est donc pas à recommander, si l'on utilise comme indicateur de fin de bromuration, l'iodure. De plus, on est très gêné par les colorations successives qui apparaissent au cours du dosage qui sont dues au brome libéré, aux ions vanadyles, et à l'iode.

## 2) Précipitation du vanadium par la méthyloxine.

Comme nous l'avons montré précédemment, la méthyloxine donne avec les sels de vanadium pentavalents un composé très peu soluble qui précipite dans des conditions sensiblement analogues à celui que l'on obtient avec l'oxine. Le composé obtenu avec la méthyloxine est un tétrahydrate jaunâtre qui perd son eau vers 100°, en virant au rouge orangé, tandis que le vanadate d'oxine est noir et exempt d'eau de cristallisation.

D'après les conclusions du chapitre précédent, on pouvait se demander si le vanadate de méthyloxine, qui précipite dans un domaine de pH plus étendu et qui est plus stable que le vanadate d'oxine, ne serait pas également plus insoluble. Nous avons donc repris une étude de la précipitation d'une solution 0,005 M



en  $V^{+5}$  par la méthyloxine à différents pH, comme nous l'avons fait avec l'oxine. Le précipité jaunâtre, gélatineux à froid, se rassemble très bien à 80-90°. Il est filtré à froid sur creuset filtrant n° 4, lavé et séché soit par aspiration à la température ordinaire, soit pendant 6 heures à 60°, c'est-à-dire dans les conditions d'obtention du tétrahydrate  $VO\ OH(C_9H_6CH_3NO)_2 \cdot 4\ H_2O$ . Ce dernier était effectivement obtenu puisque, en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique, le dosage par oxydo-réduction du V dans ce précipité donnait 10,76 et 10,82 % (théorie : 10,79 %).

Les résultats de cette étude en fonction du pH sont consignés dans le tableau XX. Tandis que la solution de départ contenait 25,75 mg. de V devant conduire à un poids de précipité de 238,8 mg., on voit que tous les essais, dont le meilleur donne 233,1 mg., aboutissent à des valeurs inférieures. Les résultats obtenus en portant le précipité à 140° pendant 5 heures pour obtenir  $VO\ OH(C_9H_5CH_3NO)_2$  n'ont pas été meilleurs. Il est donc très probable que le composé de la méthyloxine présente une solubilité du même ordre que celui de l'oxine et ne convient pas mieux que ce dernier à un dosage précis du vanadium.

T A B L E A U      X X.

| Essai N° | pH de précipitation | Poids du précipité<br>séché à 60°. mg. |
|----------|---------------------|----------------------------------------|
| 1        | 2,45                | 117,5                                  |
| 2        | 2,85                | 129,0                                  |
| 3        | 3,35                | 185,5                                  |
| 4        | 3,80                | 213,0                                  |
| 5        | 4,30                | 221,0                                  |
| 6        | 4,55                | 222,8                                  |
| 7        | 4,95                | 226,7                                  |
| 8        | 5,13                | 229,7                                  |
| 9        | 5,36                | 233,1                                  |
| 10       | 5,40                | 232,8                                  |

### 3) Conclusions.

Il ressort donc nettement de cette étude de la précipitation du vanadium par l'oxine et son dérivé méthylé, qu'un dosage gravimétrique précis n'est pas possible au moyen de ces deux réactifs. En se plaçant dans les meilleures conditions de pH, il subsiste une erreur due à la légère solubilité des précipités; il n'est pas exclu de la corriger en adoptant un facteur empirique que l'on peut calculer en admettant que, dans nos conditions



expérimentales, les valeurs trouvées sont sensiblement 2 % plus faibles que la théorie mais on sait que les facteurs empiriques sont à proscrire dans l'analyse précise.

Quant au dosage volumétrique par bromatométrie il est certes moins indiqué encore dans ce cas puisqu'il introduit une deuxième cause d'erreur par la réaction des ions vanadiques sur l'iodure.

Une seule technique resterait finalement recommandable pour le dosage du vanadium au moyen de l'oxine, c'est celle qui consiste à extraire le vanadate d'oxine par le chloroforme à pH convenable et à déterminer ensuite le vanadium par colorimétrie sous forme d'acide phosphovanadotungstique. Nous n'avons pas vérifié la précision de ce dosage qui a été décrit en détail par SANDELL (60bis) pour l'analyse des roches silicatées contenant V, Cr et Mo; en fait, l'oxine n'intervient ici que comme réactif de séparation.

#### B. - ESSAIS DE SEPARATION MOLYBDENE - TUNGSTENE PAR L'OXINE.

D'après la littérature (18,62,63,64,65,66) la zone de précipitation totale du molybdate d'oxine se trouve comprise entre les pH 3,3 et 7,6, tandis que celle du tungstate d'oxine serait située entre pH 4,95 et 5,65 d'après FLECK (20) ou entre 3,3 et 3,5 d'après HALBERSTADT (67,68). D'autre part, nos propres courbes de précipitation (chap. IV) nous ont indiqué l'existence du précipité du molybdate entre les pH 1 et 9,4 et celle du tungstate aux pH inférieurs à 6,2. Dans ces conditions, il semblait légitime d'espérer pouvoir effectuer une séparation complète des deux métaux en opérant entre les pH 6,2 où le tungstate n'est pas encore précipité, et 7,6 limite de la précipitation totale du molybdate.

Nous avons donc entrepris de vérifier cette hypothèse en travaillant sur des solutions de molybdène et de tungstène de mêmes concentrations équivalentes.

##### 1) Précipitation dans les conditions habituelles.

Les solutions 0,05 M en métal étaient préparées à partir de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  R.P. et  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  R.P.; à 10 cm<sup>3</sup> de chacune d'elles on ajoutait 10 cm<sup>3</sup> d'oxine 0,1 N en solution dans NaOH 0,2 N; on ajoutait ensuite le tampon destiné à réaliser le pH désiré (généralement la solution acide acétique-acétate d'ammonium) en quantité telle que le volume final était 120 cm<sup>3</sup>, ce



qui correspondait alors à une solution sensiblement 0,004 M en métal. Le précipité formé au moment de l'addition du tampon était rassemblé par une courte ébullition et, après décantation d'une demi-heure à 80-90°, était filtré sur creuset filtrant n° 4. Après lavage et séchage, on portait le précipité à 140-150° pendant une heure avant de le peser.

Le tableau XXI et la figure 2I représentent les résultats de ces précipitations pour des pH compris entre 6,9 et 9,12.

T A B L E A U XXI.

| Essai<br>N° | pH de<br>précipi-<br>tation | MoO <sub>2</sub><br>(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub><br>pesé (g) | WO <sub>2</sub><br>(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub><br>pesé (g) | %<br>Mo<br>précipité | %<br>W<br>précipité |
|-------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
| I           | 9,12<br>9,12                | 0,0248                                                                          | 0                                                                              | 11,8                 | 0                   |
| 2           | 8,70<br>8,70                | 0,0453                                                                          | 0,001                                                                          | 21,6                 | 0                   |
| 3           | 8,30<br>8,30                | 0,1191                                                                          | 0,0317                                                                         | 56,8                 | 11,9                |
| 4           | 8,06<br>8,04                | 0,1943                                                                          | 0,0566                                                                         | 92,7                 | 21,2                |
| 5           | 7,96<br>7,96                | 0,2029                                                                          | 0,1421                                                                         | 96,8                 | 53,3                |
| 6           | 7,68<br>7,68                | 0,2105                                                                          | 0,2237                                                                         | 100                  | 84                  |
| 7           | 7,32<br>7,34                | 0,2108                                                                          | 0,2510                                                                         | 100                  | 94,2                |
| 8           | 6,90<br>6,90                | 0,2103                                                                          | 0,2644                                                                         | 100                  | 100                 |

Comme on le voit, la séparation escomptée n'est pas confirmée par l'expérience. Le molybdène précipite effectivement de façon quantitative pour les pH inférieurs à 7,7, mais l'oxine commence également à précipiter du tungstène dès qu'on atteint un pH environ 8,6, la précipitation devenant complète à partir de pH 7.



% de métal précipité.

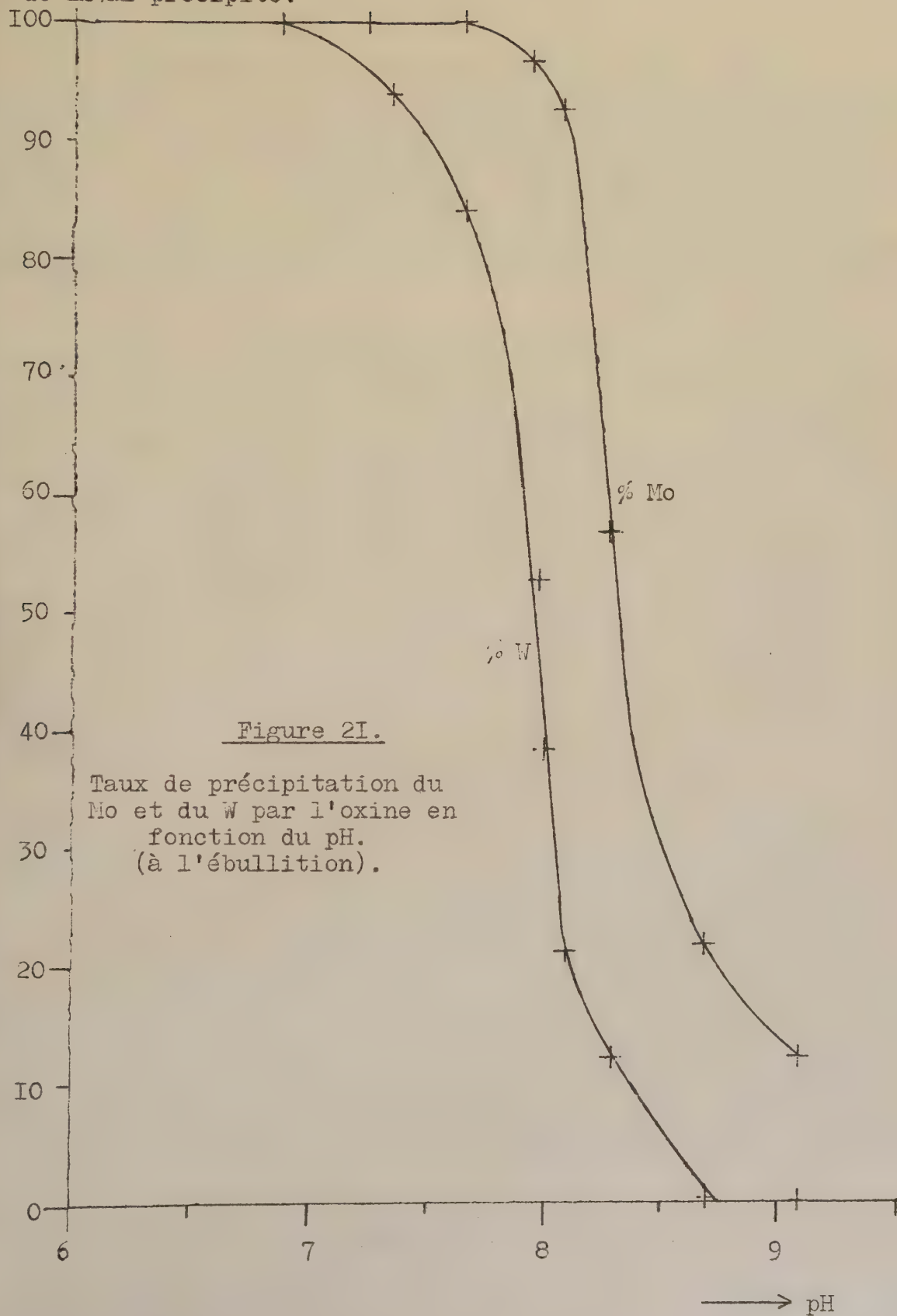


Figure 2I.

Taux de précipitation du  
Mo et du W par l'oxine en  
fonction du pH.  
(à l'ébullition).



En opérant d'autre part dans les mêmes conditions de précipitation que ci-dessus, on a pu montrer que l'oxine réagissant avec des solutions contenant à la fois du molybdate et du tungstate donnait lieu à une précipitation globale correspondant sensiblement à la somme des poids obtenus dans les précipitations séparées (entre les pH 8,3 et 6,9). Ceci est mis en évidence par les chiffres du tableau XXII où le poids de précipité calculé désigne la somme des poids de molybdate et de tungstate d'oxine figurant au tableau XXI.

T A B L E A U      X X I I .

| Essai<br>N° | pH   | Poids de précipité<br><u>calculé.</u> | Poids de préci-<br>pité <u>obtenu.</u> |
|-------------|------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| I           | 9,12 | 0,0248                                | 0,0111                                 |
| 2           | 8,70 | 0,0453                                | 0,0218                                 |
| 3           | 8,30 | 0,1508                                | 0,1488                                 |
| 4           | 8,04 | 0,2509                                | 0,2486                                 |
| 5           | 7,96 | 0,3450                                | 0,3356                                 |
| 6           | 7,68 | 0,4342                                | 0,4363                                 |
| 7           | 7,34 | 0,4618                                | 0,4643                                 |
| 8           | 6,90 | 0,4744                                | 0,4751                                 |

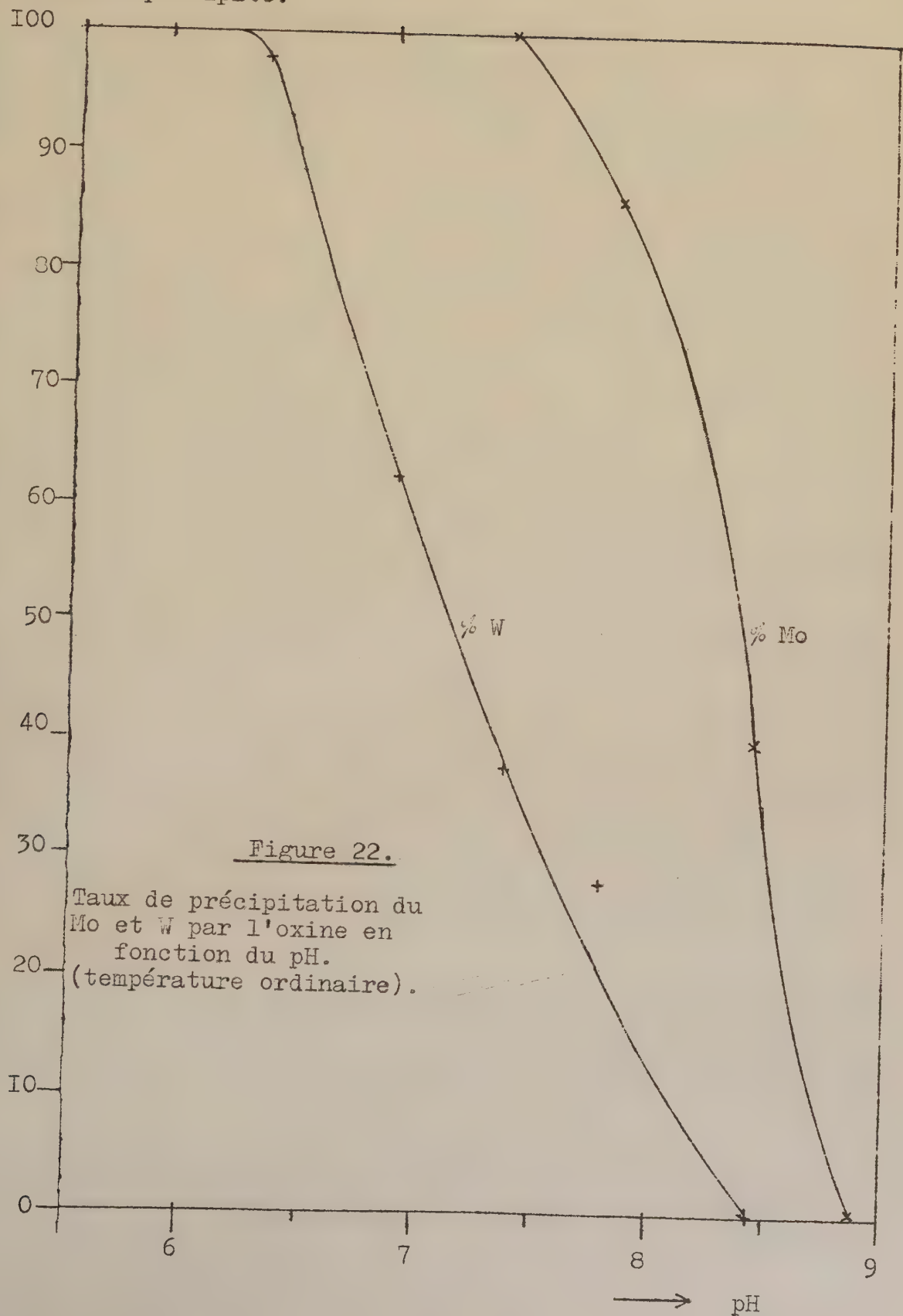
## 2) Précipitation effectuée à la température ambiante.

Tandis que les courbes de précipitation reproduites au chapitre IV étaient relatives à des expériences effectuées à la température ambiante, les essais de séparation exposés dans le précédent paragraphe étaient réalisés à l'ébullition; il n'était donc pas impossible que l'écart de température entre ces deux séries d'essais soit responsable des divergences constatées entre les prévisions des premiers et les résultats des seconds. Nous avons repris de nouvelles précipitations de molybdate et de tungstate par l'oxine en opérant cette fois à la température ambiante : après ajustement du pH à la valeur désirée, la solution était vigoureusement agitée, puis laissée décanter pendant deux heures. La filtration sur creuset n° 4 est, dans ces conditions, assez longue; le précipité est lavé finalement à l'eau chaude, séché et pesé.

Le tableau XXIII et la figure 22 reproduisent les résultats obtenus dans ces conditions.



% de métal précipité.





T A B L E A U    XXIII.

| Es-<br>sai<br>N° | pH de<br>précipi-<br>tation | $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$<br>pesé | $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$<br>pesé | % Mo<br>précipité | % W<br>précipité |
|------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|------------------|
| I                | 8,88<br>8,88                | 0,0028                                                  | 0,0006                                                 | I                 | 0                |
| 2                | 8,42<br>8,40                | 0,0832                                                  | 0,0012                                                 | 40                | 0                |
| 3                | 7,84<br>7,82                | 0,1811                                                  | 0,0702                                                 | 86,3              | 27,9             |
| 4                | 7,36<br>7,36                | 0,2090                                                  | 0,0952                                                 | 100               | 37,8             |
| 5                | 6,86<br>6,90                | 0,2124                                                  | 0,1570                                                 | 100               | 62,4             |
| 6                | 6,30<br>6,30                | 0,2104                                                  | 0,2470                                                 | 100               | 98               |
| 7                | 5,90<br>5,90                | 0,2110                                                  | 0,2530                                                 | 100               | 98               |

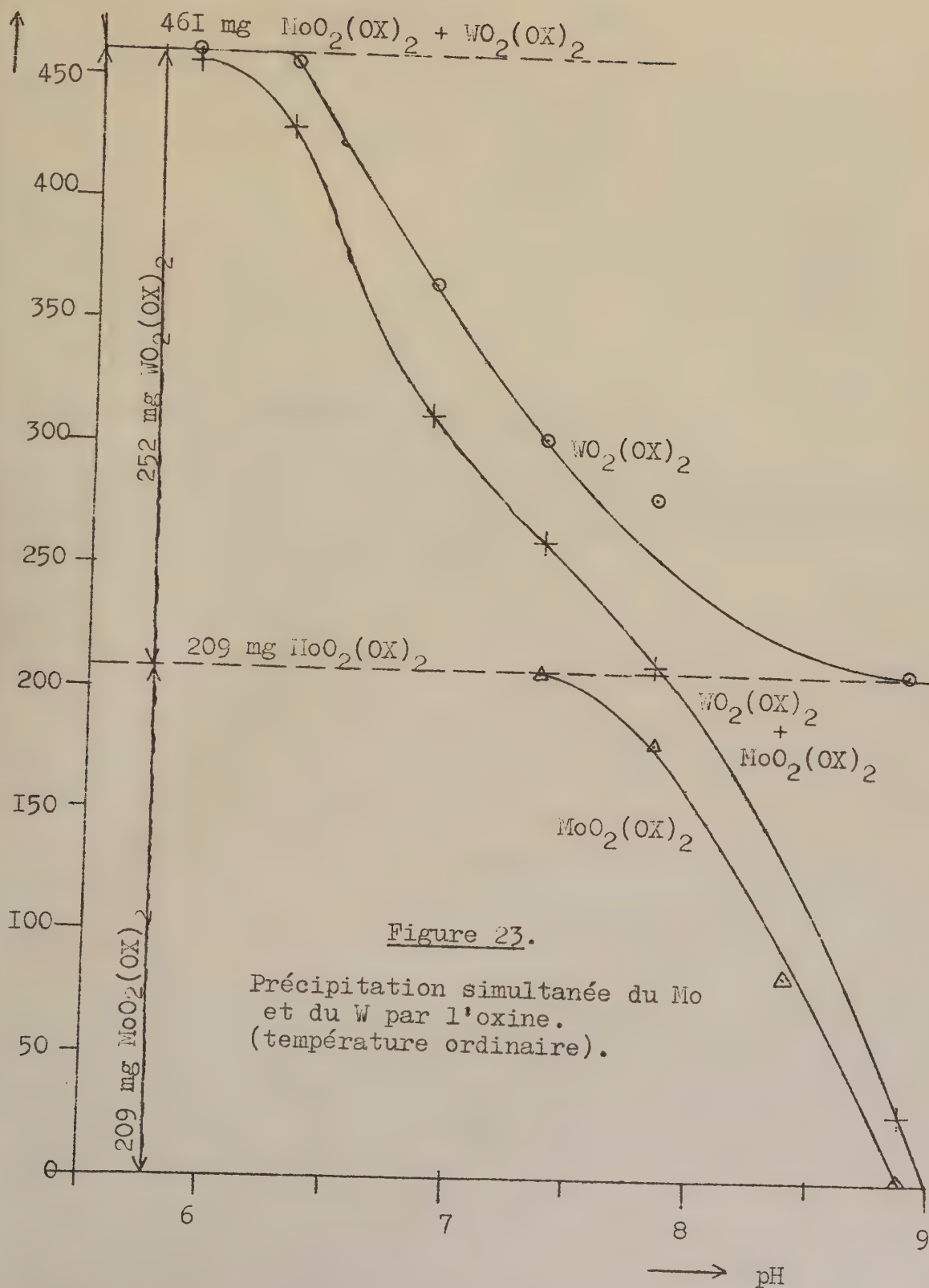
Il est manifeste que la précipitation à froid séparant plus nettement les zones respectives du molybdate et du tungstate d'oxine permet d'améliorer les résultats; néanmoins, on est encore loin d'une séparation quantitative complète puisque, dans les meilleures conditions, c'est-à-dire à pH 7,4 où la précipitation du molybdène commence à être totale, une proportion très importante du tungstène (près de 40 %) précipite également.

On constate, en outre, que l'addition d'oxine à une solution contenant à la fois du molybdate et du tungstate conduit à un mélange de précipité dont le poids total (tableau XXIV et figure 23) est toujours légèrement inférieur à la somme des poids escomptée d'après les résultats des précipitations séparées (tableau XXIII).

De plus, au cours de la précipitation à froid, aux environs du point isoélectrique de l'oxine, celle-ci apparaît également dans le précipité ce qui oblige à laver plus soigneusement ce dernier.



mg. de précipité.





T A B L E A U      XXIV.

| ! Essai !<br>! N° ! | ! pH de<br>! précipitation ! | ! Poids des<br>! deux oxinates<br>! calculé ! | ! Poids des<br>! deux oxinates<br>! posé ! |
|---------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| ! 1 !               | ! 8,86 !                     | ! 0,0034 !                                    | ! 0,026 !                                  |
| ! 2 !               | ! 7,80 !                     | ! 0,2513 !                                    | ! 0,2110 !                                 |
| ! 3 !               | ! 7,36 !                     | ! 0,3043 !                                    | ! 0,2608 !                                 |
| ! 4 !               | ! 6,90 !                     | ! 0,3694 !                                    | ! 0,3136 !                                 |
| ! 5 !               | ! 6,30 !                     | ! 0,4574 !                                    | ! 0,4318 !                                 |
| ! 6 !               | ! 5,90 !                     | ! 0,4610 !                                    | ! 0,4565 !                                 |

### 3) Précipitation en présence de complexants.

On sait que les ions tartrate et citrate sont susceptibles de former avec les ions tungstate et molybdate des ions complexes dont la stabilité différente pouvait améliorer les conditions de la séparation étudiée.

Nous avons donc effectué quelques essais, en milieu tartrique d'abord; dans ce cas la précipitation du Mo n'est jamais totale et pour les meilleures conditions de pH, 94 à 95 % du métal présent sont seulement séparés par l'oxine; par ailleurs, entre pH 6,1 et 7,3 la proportion de W précipitée ne dépasse pas 45 %. Malheureusement la précipitation simultanée des deux métaux conduit à des résultats assez incohérents dus certainement à des phénomènes de coprécipitation.

Les mêmes phénomènes s'observent encore en milieu citrique.

### 4) Conclusions.

Il est inutile de souligner l'intérêt que présente la séparation Mo-W en général. Du seul point de vue analytique cette opération ne peut être prise en considération que si elle est quantitative. Les séries de résultats que nous venons d'exposer montrent que l'oxine ne saurait convenir à un tel dessein.



Doit-on en conclure que les courbes de précipitation du chapitre IV sont sujettes à caution puisqu'elles conduisent à des prévisions non confirmées par l'expérience ? Comment se fait-il, en particulier, que le tungstène qui, partant du milieu alcalin, ne commence visiblement à précipiter par l'oxine qu'à partir du pH 6,20, se trouve déjà presque complètement insolubilisé dans ces conditions lorsqu'on reprend une précipitation en milieu tamponné (tableau XXIII) ? Il nous apparaît très probable que l'explication de cette anomalie doit être recherchée dans le phénomène de retard à la précipitation. En diminuant progressivement le pH d'une solution contenant du tungstate et de l'oxine, le précipité se formant très lentement dans une solution nettement sursaturée, l'équilibre n'a pas le temps de s'établir au fur et à mesure de l'addition d'acide. La courbe de précipitation du tungstène qui est d'ailleurs la seule que nous ayons tracée uniquement dans le sens des pH décroissants, se trouve donc vraisemblablement faussée par ce retard à la précipitation et les conclusions qui en découlaient sur la possibilité d'une séparation Mo-W n'ont pas été vérifiées. Remarquons cependant que si la courbe relative au W est suspecte pour la raison que nous venons d'invoquer, celle du Mo par contre, conduit à des conclusions parfaitement en accord avec les observations du présent chapitre.

#### C. - NOTE SUR LA RECUPERATION DE L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE.

Les réactifs organiques tels que l'oxine et surtout son dérivé méthylé sont des produits relativement coûteux parce que fabriqués en petite quantité, à peu près uniquement pour des buts analytiques. Il est donc naturellement important de savoir les récupérer aussi complètement que possible et c'est dans le désir de rendre service aux laboratoires analytiques que nous avons jugé utile de clore ce chapitre consacré plus spécialement aux applications analytiques de l'oxine par quelques indications sur le traitement des précipités de Mo (ou W) en vue d'en extraire l'oxine.

Le principe de la méthode consiste à entraîner, par la vapeur d'eau, l'oxine au voisinage de son point isoélectrique, mais il faut d'abord détruire la combinaison où elle est engagée qui est généralement solide et très peu soluble à ce pH. Le molybdate d'oxine par exemple, même séché à 140°, est très facilement



soluble dans la soude 2,5 N. Après addition de  $\text{Na}_2\text{S}$  à cette solution, on acidifie lentement par  $\text{HCl}$  12 N afin de précipiter  $\text{MoS}_3$  jusqu'à pH 7,5. Si la solution est suffisamment concentrée, l'oxine précipite et on l'entraîne facilement par la vapeur d'eau. Séchée et recristallisée en milieu alcoolique, elle est immédiatement réutilisable. Le rendement de cette récupération atteint facilement 90 % de l'oxine contenue dans le précipité.

Nous avons également appliqué cette méthode aux oxinates des métaux à sulfures insolubles (Cu, Zn, etc.....). C'est également grâce à cette récupération que nous avons pu effectuer tous nos essais avec la méthyloxine, produit coûteux dont nous disposions qu'en très petites quantités.

---



## C H A P I T R E      V I .

-----:O=:-----

### ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET DE QUELQUES COMPOSES DE L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE.

Nous avons fait allusion, dans le chapitre I, aux principaux travaux relatifs à la forme et à l'interprétation des spectres d'absorption dans l'ultra-violet de l'oxine et de ses dérivés substitués. Nous avons indiqué à ce propos les discussions relatives aux structures de l'oxine en fonction du pH ainsi que les autres données expérimentales (spectres infra-rouge, diffraction des rayons X etc....) susceptibles d'apporter quelques renseignements dans ce domaine.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet d'un certain nombre d'oxinates métalliques en solution chloroformique ont également été étudiés. PHILLIPS et ses collaborateurs d'une part (15), MOELLER & COHEN (69) d'autre part, admettent que les cycles métalliques chélatés doivent être analogues aux cycles formés par la liaison hydrogène dans l'oxine, le phénomène de chélation étant simplement responsable de déplacements bathochromiques plus ou moins importants, dépendant eux-mêmes de la nature de l'ion métallique engagé dans le chélate.

Sans avoir, dans le présent travail, le dessein de remettre en question les hypothèses sur les structures de l'oxine et de ses composés chélatés, nous avons estimé utile de faire une brève incursion dans ce domaine des spectres d'absorption afin de préciser certains points importants en chimie analytique. Il est, en effet, intéressant de résoudre certains problèmes d'analyses de traces par l'étude spectrophotométrique de solutions d'oxinates ou de méthyloxinates. Le présent chapitre est donc particulièrement destiné à apporter quelques précisions sur l'emploi de l'oxine et de la méthyloxine comme réactifs d'analyse colorimétrique; nous nous sommes limité à l'étude de quelques composés métalliques choisis parmi les différentes familles examinées dans les chapitres précédents, mais comme la plupart des solutions étudiées présentent des spectres d'absorption dont certaines bandes suivent convenablement la loi de BEER, il est possible qu'une utilisation plus générale de ces réactifs en analyse colorimétrique puisse être légitimement envisagée.



## A. - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Les composés métalliques de l'oxine et de la méthylloxine furent préparés dans les mêmes conditions que pour l'étude thermogravimétrique (Chap. II) et séchés aux températures précédemment indiquées pour obtenir le chélate anhydre. Préparées juste avant emploi, les solutions chloroformiques auxquelles nous avons limité notre étude, furent obtenues en dissolvant dans 100 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> spectroscopiquement pur, 5 ou 10 mg. de composé pesé à  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  mg. près à la microbalance; elles étaient ensuite diluées progressivement lorsqu'il s'agissait de vérifier la loi de BEER, mais ceci dans un laps de temps aussi court que possible pour éviter leur altération.

Les spectres d'absorption de ces solutions chloroformiques furent déterminés au spectrophotomètre à quartz BECKMANN, modèle D.U. en utilisant des cuves de quartz à 1 cm. d'épaisseur. Les lectures de densité optique furent faites tous les 2 m $\mu$  et même dans des intervalles plus rapprochés dans les régions intéressantes du spectre. On a généralement exploré la zone 245 - 500 m $\mu$  en utilisant le chloroforme comme liquide de référence.

## B. - RESULTATS.

### 1) Spectres de l'oxine et de la méthylloxine en solution chloroformique.

Nous ne reproduirons pas les spectres de ces deux réactifs que nous avons simplement repris à titre de vérification. L'oxine, en solution chloroformique, donne lieu à un spectre d'absorption dans l'ultra-violet déjà étudié par différents auteurs (70)(69)(13)(8). En accord avec ces derniers nous avons obtenu deux maxima d'absorption : l'un à 248 m $\mu$ , correspondant à un coefficient d'extinction moléculaire (C.E.M.) égal à  $4,15 \cdot 10^4$  et l'autre à 319 m $\mu$  dont le C.E.M. =  $2,05 \cdot 10^3$ .

La méthyl-2-oxine présente également deux maxima d'absorption : le premier à 251 m $\mu$  dont le C.E.M. =  $5,32 \cdot 10^4$  et le second à 307 m $\mu$  dont le C.E.M. =  $2,95 \cdot 10^3$ . Ces valeurs sont en bon accord avec celles que l'on obtient pour la solution dans l'éthanol (70), dans le cyclohexane (13) et dans le chloroforme (69). Nous avons de plus vérifié que ces maxima d'absorption suivent correctement la loi de BEER.

### 2) Spectre de l'oxinate d'aluminium (Fig. 24).

En solution chloroformique (courbe a), l'oxinate d'aluminium présente plusieurs bandes d'absorption caractéristique : une première très intense à 260 m $\mu$  qui correspond vraisemblablement à un léger déplacement bathochromique de la bande à 248 m $\mu$



de l'oxine mais dont le coefficient d'extinction équivalent est nettement plus faible; viennent ensuite deux bandes de faible intensité situées respectivement à 318 et 334 m $\mu$ ; enfin, une bande relativement intense à 387 m $\mu$  correspond selon toute vraisemblance, à un déplacement bathochromique de la bande à 319 m $\mu$  de l'oxine puisque le coefficient d'extinction équivalent est très voisin de la valeur  $2,05 \cdot 10^3$  trouvée pour la bande correspondante de l'oxine.

Nous avons rassemblé, dans le tableau XXV, les valeurs des coefficients d'extinction moléculaires (C.E.M.) et des coefficients d'extinction équivalents (C.E.E.) pour les diverses concentrations étudiées. Les droites de la figure 25 tracées à l'aide de ces valeurs montrent que les maxima d'absorption à 318, 334 et 387 m $\mu$  suivent correctement la loi de BEER.

T A B L E A U XXV.

| Titre de la solution    | $\lambda = 260 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 318 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 334 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 387 \text{ m}\mu$ |           |
|-------------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
|                         | C.E.M.                       | C.E.E.    | C.E.M.                       | C.E.E.    | C.E.M.                       | C.E.E.    | C.E.M.                       | C.E.E.    |
| millimole/l.            | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ |
| Solution chloroformique |                              |           |                              |           |                              |           |                              |           |
| 0,2268                  | -                            | -         | 3,395                        | 1,132     | 3,483                        | 1,160     | 6,477                        | 2,159     |
| 0,1814                  | -                            | -         | 3,428                        | 1,143     | 3,544                        | 1,181     | 6,472                        | 2,157     |
| 0,1134                  | -                            | -         | 3,616                        | 1,205     | 3,616                        | 1,205     | 6,420                        | 2,140     |
| 0,0434                  | -                            | -         | 3,770                        | 1,257     | 3,748                        | 1,249     | 6,239                        | 2,080     |
| 0,0227                  | 83,3                         | 27,77     | 4,100                        | 1,37      | 3,924                        | 1,308     | 5,996                        | 2,00      |
| 0,0091                  | 76,07                        | 25,36     | 5,29                         | 1,76      | 4,63                         | 1,54      | 5,73                         | 1,91      |
| Solution alcoolique     |                              |           | $\lambda = 314 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 334 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 376 \text{ m}\mu$ |           |
| 0,2192                  | -                            | -         | 3,266                        | 1,089     | 3,604                        | 1,201     | 6,500                        | 2,170     |

A quelques légères différences près, nos résultats sont en bon accord avec ceux de MOLLER & COHEN (69) qui ont fait une étude spectrale complète des oxinates des cations  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{Tl}^{+3}$  et  $\text{Tl}^{+1}$  ainsi que des 5-7 dibromo-oxinates d'aluminium et de gallium. Nous nous étonnons cependant que ces auteurs aient trouvé à 303 m $\mu$  le maximum que nous signalons à 318 m $\mu$  pour l'oxinate d'Al et qu'ils indiquent pour celui-ci un C.E.E. =  $3,63 \cdot 10^3$  alors que nous trouvons seulement  $1,13 \cdot 10^3$ .

Nous avons également déterminé le spectre de l'oxinate d'aluminium en solution dans l'éthanol anhydre (Fig.24, courbe b).



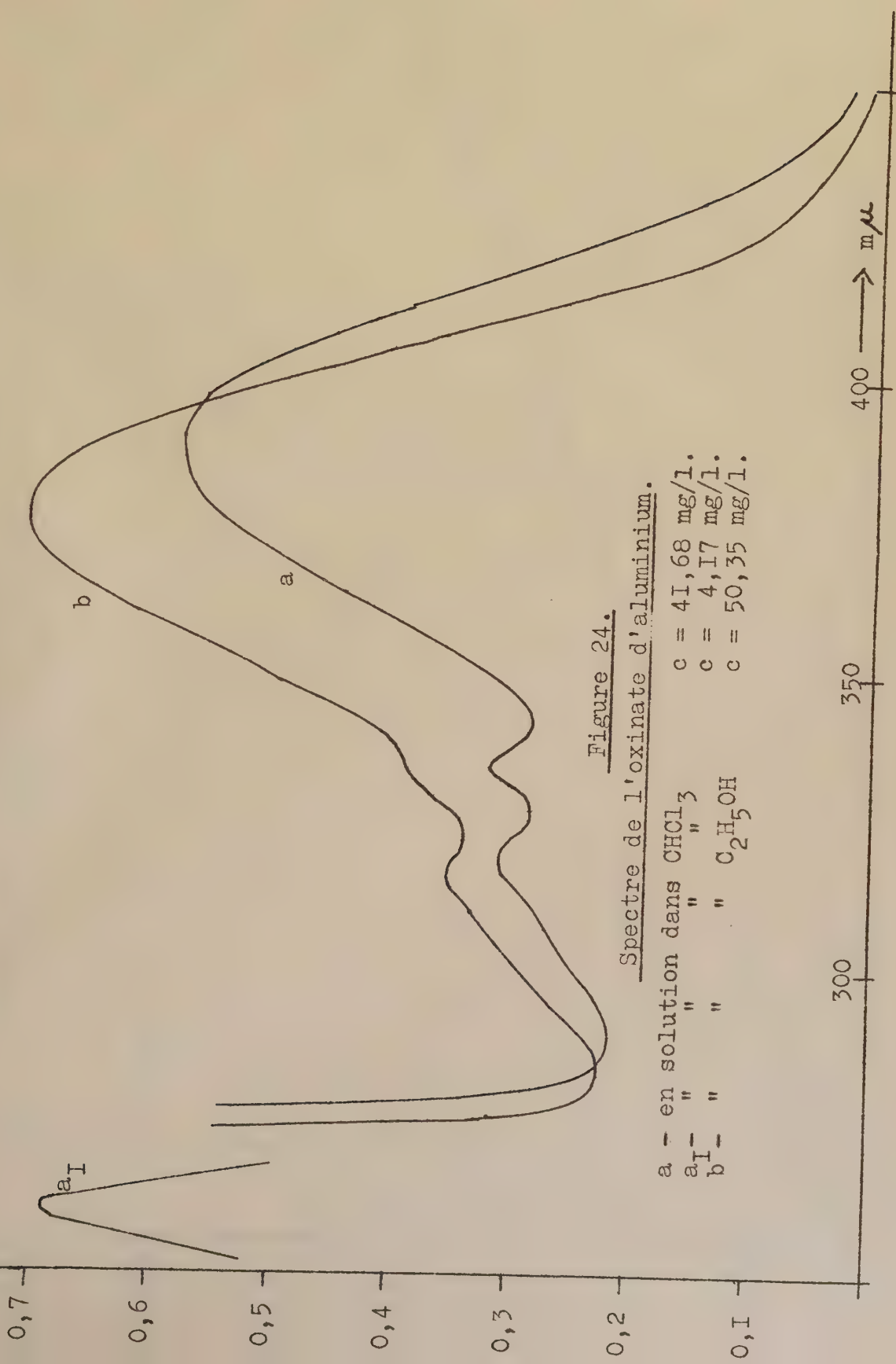
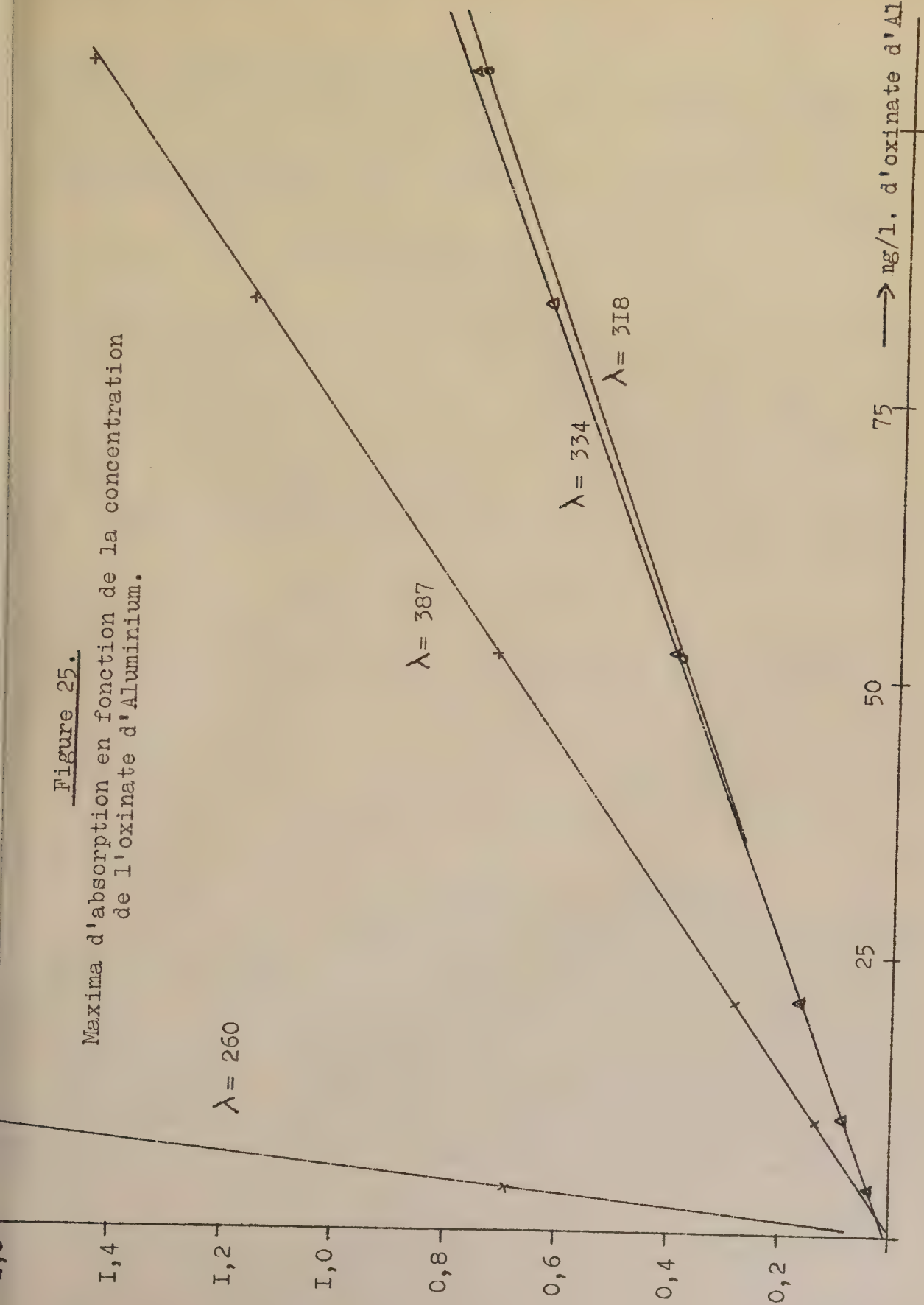




Figure 25.

Maxima d'absorption en fonction de la concentration de l'oxinate d'Aluminium.





Vis-à-vis de la solution chloroformique on remarque un léger déplacement des bandes vers les plus courtes longueurs d'onde : les maxima se trouvant situés à 314 et 376  $m\mu$ , au lieu de 318 et 387  $m\mu$ ; de plus, le maximum à 334  $m\mu$  est remplacé par une inflexion. Les coefficients d'extinction (tableau XXV) ont sensiblement les mêmes valeurs que pour la solution chloroformique.

### 3) Spectre de l'oxinate de zinc (Fig. 26).

La forme du spectre d'absorption de la solution chloroformique d'oxinate est très semblable à celle de l'oxinate d'aluminium. Un premier maximum de forte intensité mais assez large se situe à 247  $m\mu$  et correspond certainement à la bande 248  $m\mu$  de l'oxine bien que le C.E.E. soit à peu près moitié plus faible. La seconde bande, peu intense, apparaît à 340  $m\mu$  et le spectre se termine par une bande intense à 378  $m\mu$  qui suit bien la loi de BEER et correspond certainement à la bande à 319  $m\mu$  de l'oxine puisque son C.E.E. est du même ordre de grandeur. Le tableau XXVI réunit les résultats de nos déterminations sur cet oxinate.

T A B L E A U      XXVI.

| Titre<br>de la solution<br>millimole/l. | $\lambda = 247 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 340 \text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 378 \text{ m}\mu$ |           |
|-----------------------------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
|                                         | C.E.M.                       | C.E.E.    | C.E.M.                       | C.E.E.    | C.E.M.                       | C.E.E.    |
|                                         | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                    | $10^{-3}$ |
| 0,2854                                  | -                            | -         | 3,276                        | 1,638     | 4,390                        | 2,195     |
| 0,1712                                  | -                            | -         | 3,341                        | 1,670     | 4,352                        | 2,176     |
| 0,0228                                  | 47,83                        | 23,92     | 3,811                        | 1,905     | 4,555                        | 2,272     |

### 4) Spectres des méthyloxinates de zinc et de nickel.

Le méthyloxinate de zinc présente, dans l'ultra-violet, un spectre d'absorption (fig. 27) qui rappelle beaucoup celui de l'oxinate d'aluminium, avec 4 maxima : un premier, très intense à 269  $m\mu$  doit correspondre à celui situé à 251  $m\mu$  pour la méthyloxine; les deux suivants peu intenses, à 322 et 339  $m\mu$ , suivent la loi de BEER de façon assez approchée; enfin, le dernier à 386-387  $m\mu$  obéit correctement à cette loi, sauf pour les faibles concentrations. Dans le cas du méthyloxinate de nickel (fig. 28) on n'observe plus que deux maxima nets : l'un à 248  $m\mu$  et l'autre à 373  $m\mu$ , ce dernier suivant bien la loi de BEER.



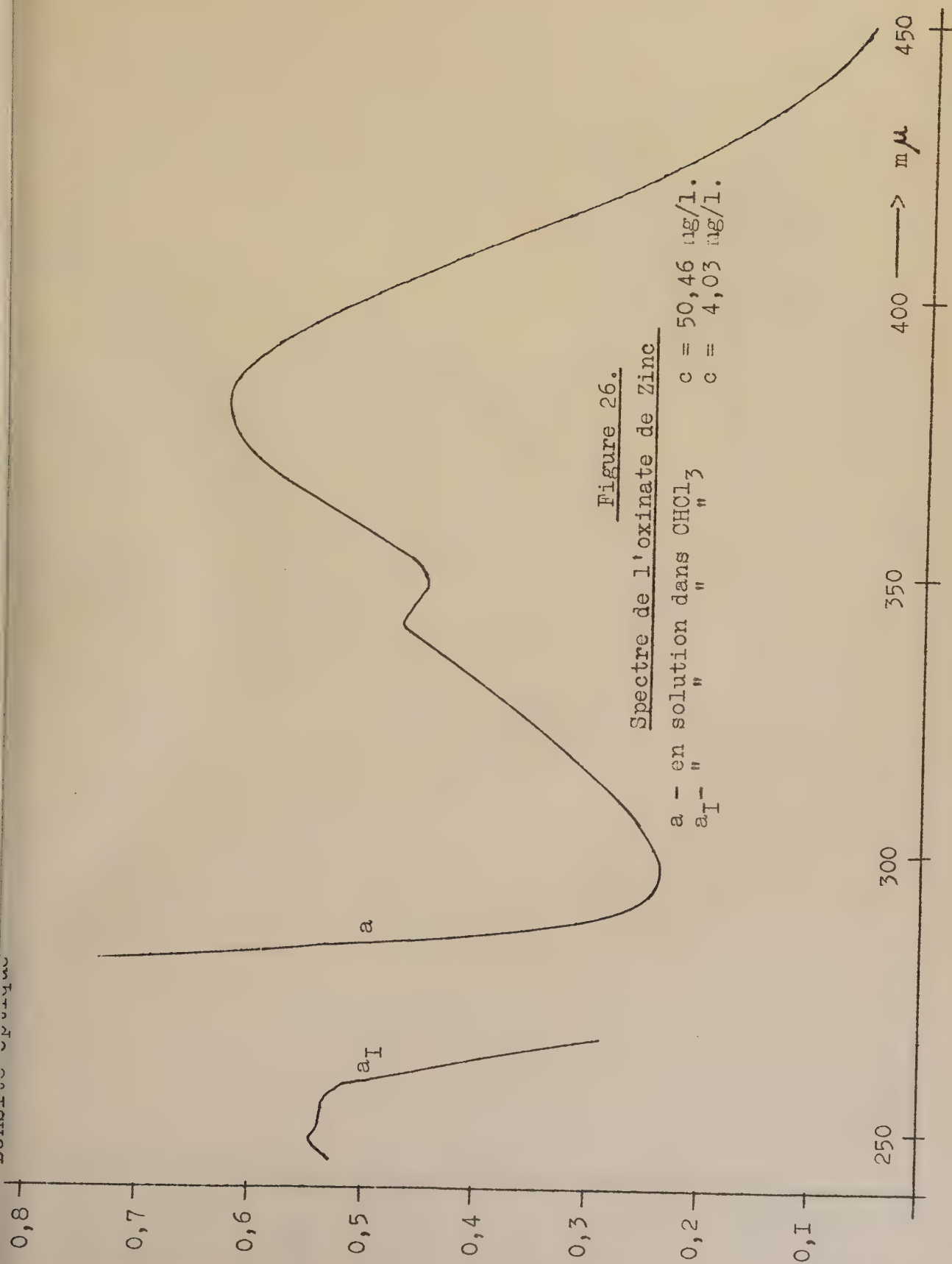


Figure 26.

Spectre de l'oxinate de Zinc

|                                      |                            |
|--------------------------------------|----------------------------|
| a - en solution dans $\text{CHCl}_3$ | c = 50,46 $\mu\text{g/l.}$ |
| a <sub>I</sub> - " "                 | c = 4,03 $\mu\text{g/l.}$  |



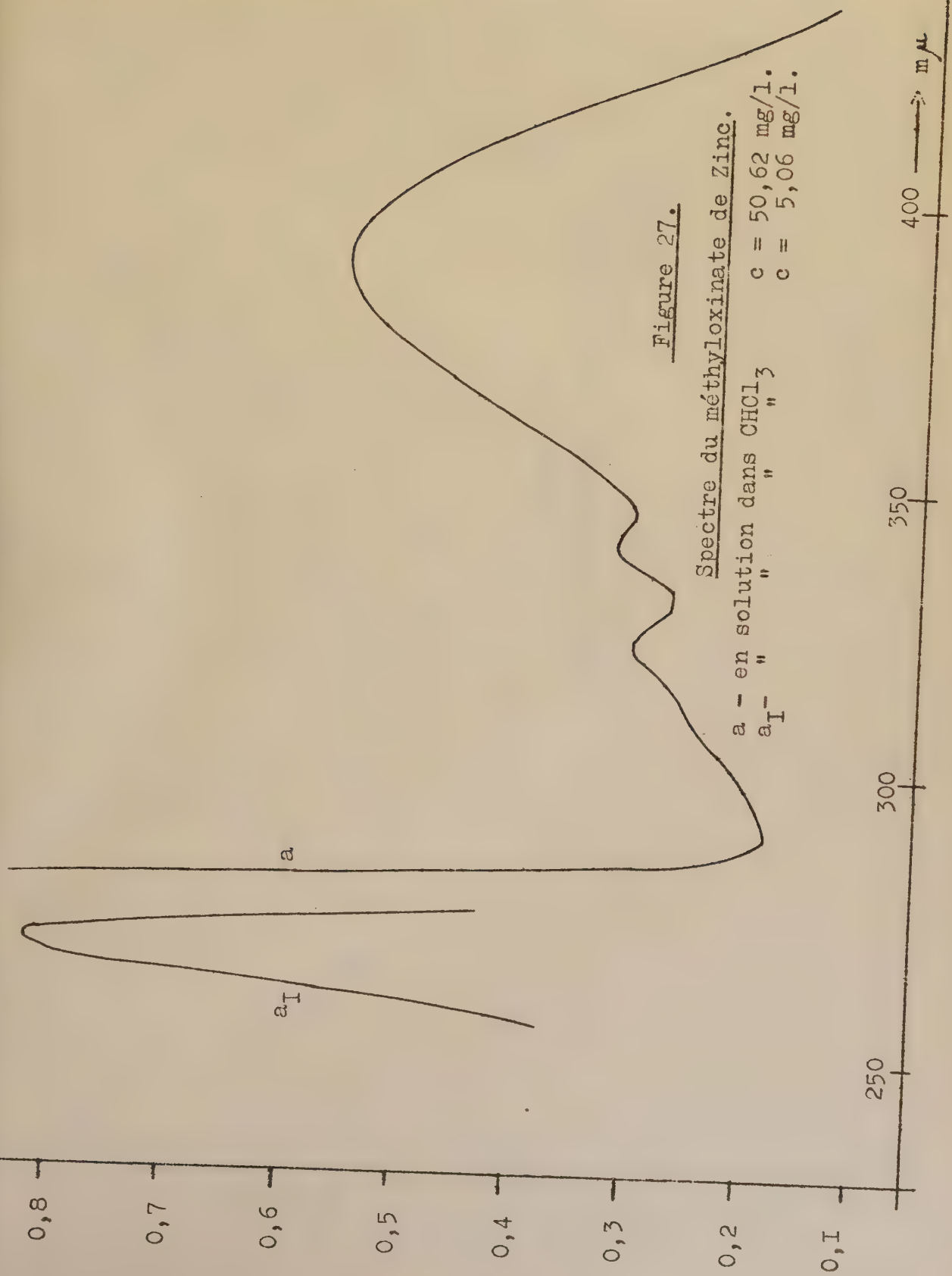
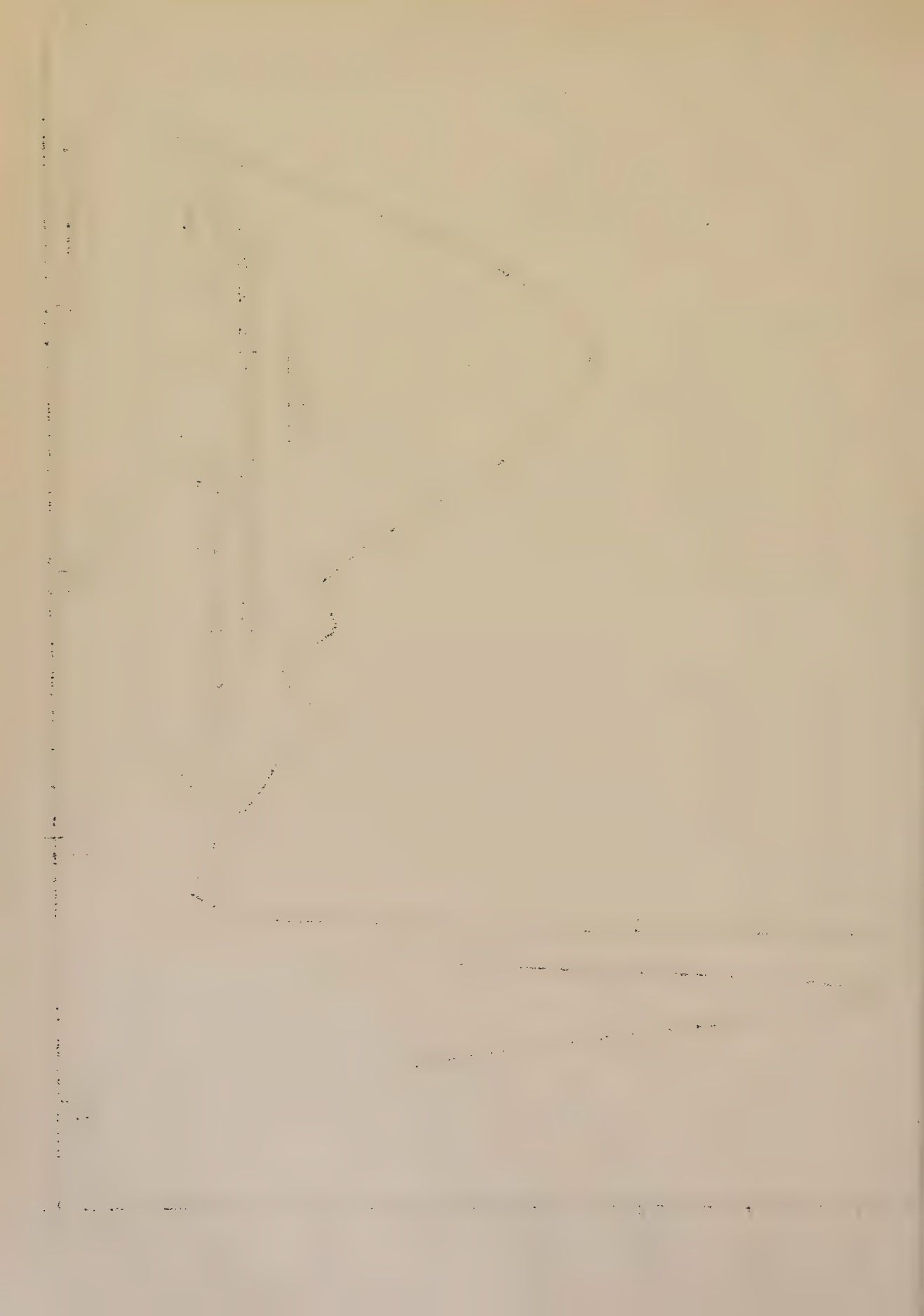


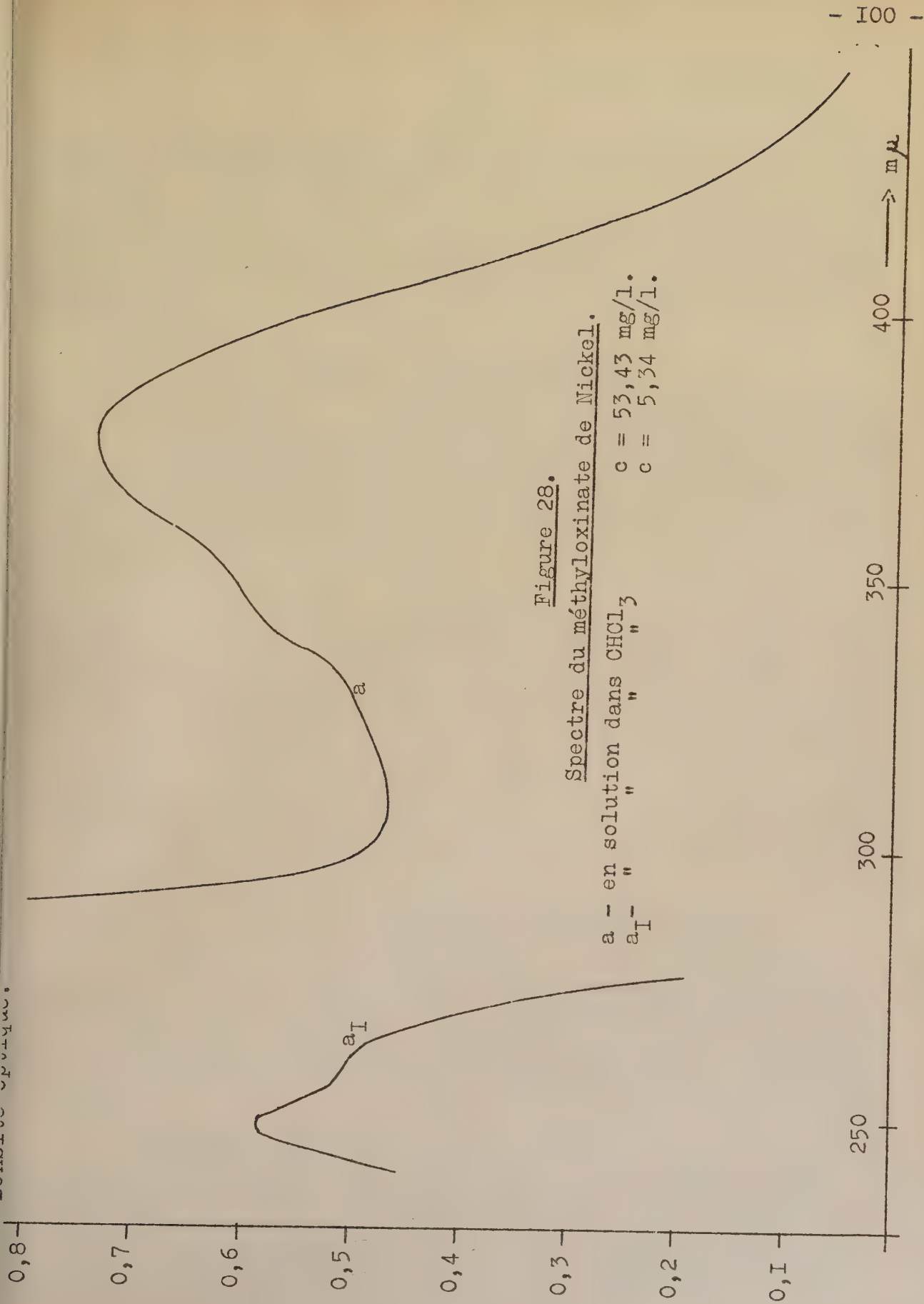
Figure 27.

Spectre du méthylloxinate de Zinc.

a - en solution dans  $\text{CHCl}_3$   
 aI - " " "

c = 50,62 mg/l.  
 c = 5,06 mg/l.







En comparant les coefficients d'extinction équivalents (tableau XXVII) des bandes à  $386\text{ m}\mu$  pour le chélate de zinc ou à  $373\text{ m}\mu$  pour le chélate de Ni avec celui de la bande à  $307\text{ m}\mu$  de la méthyloxine, on peut encore en conclure qu'il s'agit des mêmes bandes, ayant subi un déplacement bathochromique important dans le cas des chélates. PHILLIPS et ses collaborateurs (15) avaient déjà fait les mêmes remarques dans le cas du méthyloxinate de cuivre.

T A B L E A U XXVII.

| Titre<br>millimo-<br>laire<br>des so-<br>lutions<br>de mé-<br>thyloxi-<br>nate de<br>Zn | $\lambda = 269\text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 322\text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 339\text{ m}\mu$ |           | $\lambda = 386-387\text{ m}\mu$ |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|---------------------------------|-----------|
|                                                                                         | C.E.M.                      | C.E.E.    | C.E.M.                      | C.E.E.    | C.E.M.                      | C.E.E.    | C.E.M.                          | C.E.E.    |
|                                                                                         | $10^{-3}$                   | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                   | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                   | $10^{-3}$ | $10^{-3}$                       | $10^{-3}$ |
| 0,1327                                                                                  | -                           | -         | 2,26                        | 1,13      | 2,398                       | 1,199     | 4,207                           | 2,104     |
| 0,0531                                                                                  | -                           | -         | 2,64                        | 1,32      | 2,581                       | 1,290     | 4,220                           | 2,110     |
| 0,0265                                                                                  | 62,11                       | 33,06     | 2,86                        | 1,41      | 2,487                       | 1,244     | 4,361                           | 2,181     |
| Méthyl-<br>oxinate<br>de Ni                                                             | $\lambda = 248\text{ m}\mu$ |           |                             |           |                             |           | $\lambda = 373\text{ m}\mu$     |           |
|                                                                                         |                             |           |                             |           |                             |           |                                 |           |
| 0,1425                                                                                  | -                           | -         |                             |           |                             |           | 4,728                           | 2,364     |
| 0,0570                                                                                  | -                           | -         |                             |           |                             |           | 4,736                           | 2,368     |
| 0,0285                                                                                  | 41,02                       | 20,51     |                             |           |                             |           | 4,842                           | 2,421     |

##### 5) Spectres des vanadate, molybdate et tungstate d'oxine.

La figure 29 qui représente le spectre du vanadate d'oxine en solution chloroformique est nettement différente des précédentes. Après la bande très intense des faibles longueurs d'onde, située ici à  $245\text{ m}\mu$ , la solution présente une absorption continue qui se prolonge jusque dans le visible. Cette solution est d'ailleurs brun rouge, ce qui la différencie nettement des autres.

Avec les molybdate et tungstate d'oxine, par contre, on retrouve des spectres (fig. 30 et 31) très analogues à ceux des oxinates de cations bi et tripositifs. Le tableau XXVIII réunit l'ensemble des valeurs obtenues pour les coefficients d'extinction. On voit que ces solutions suivent très mal la loi de BEER et qu'on ne doit donc pas songer à utiliser l'oxine comme réactif de ces métaux en analyse colorimétrique.



Densité optique.

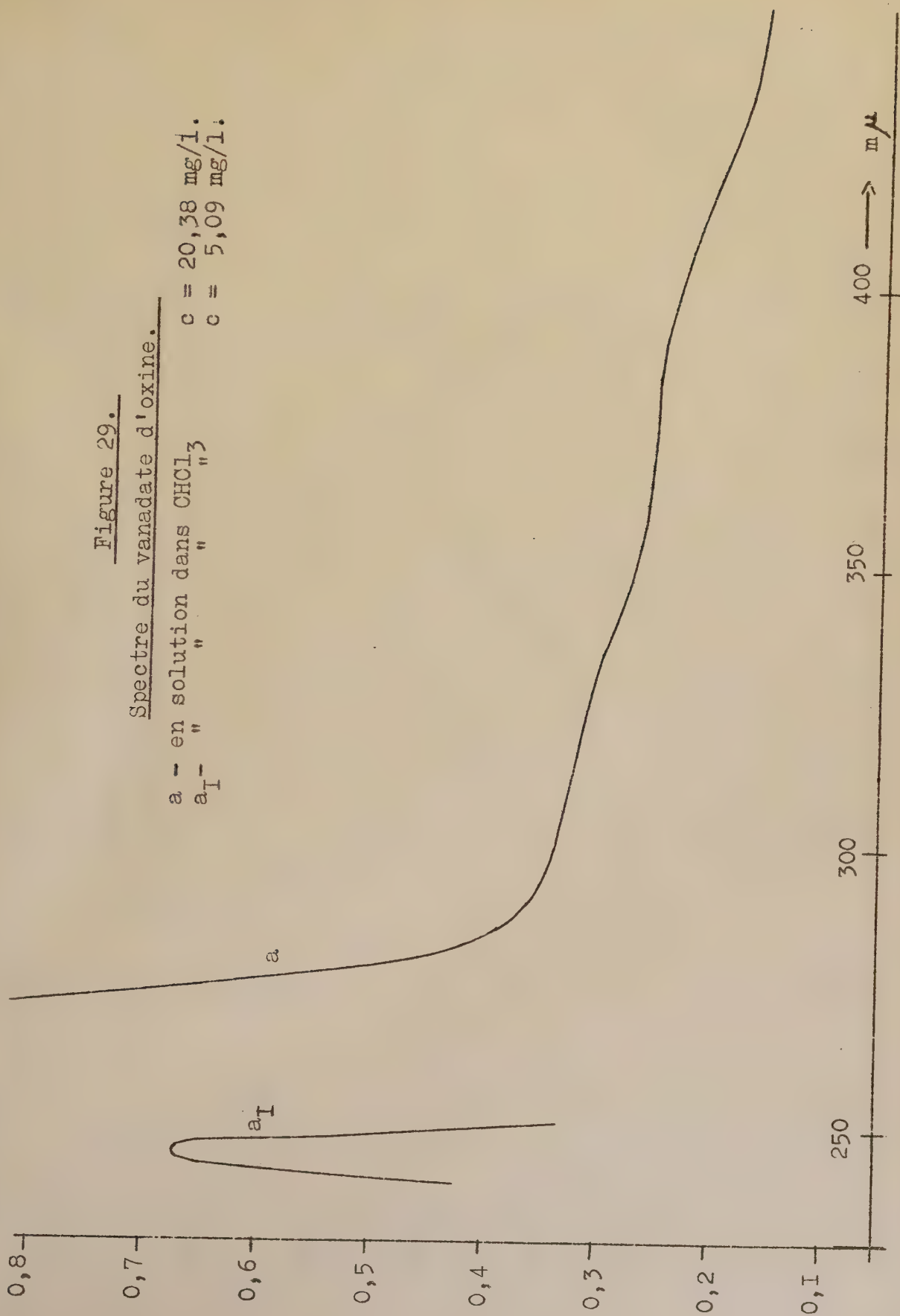


Figure 29.

Spectre du vanadate d'oxine.

a - en solution dans  $\text{CHCl}_3$       c = 20,38 mg/l.  
a<sub>I</sub> - " "      c = 5,09 mg/l.



densité optique.

0,8

0,7

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

Figure 30.

Spectre du Molybdate d'oxine.

a - en solution dans  $\text{CHCl}_3$

$a_I$  - " " "

c = 20,66 mg/l.

c = 5,16 mg/l.

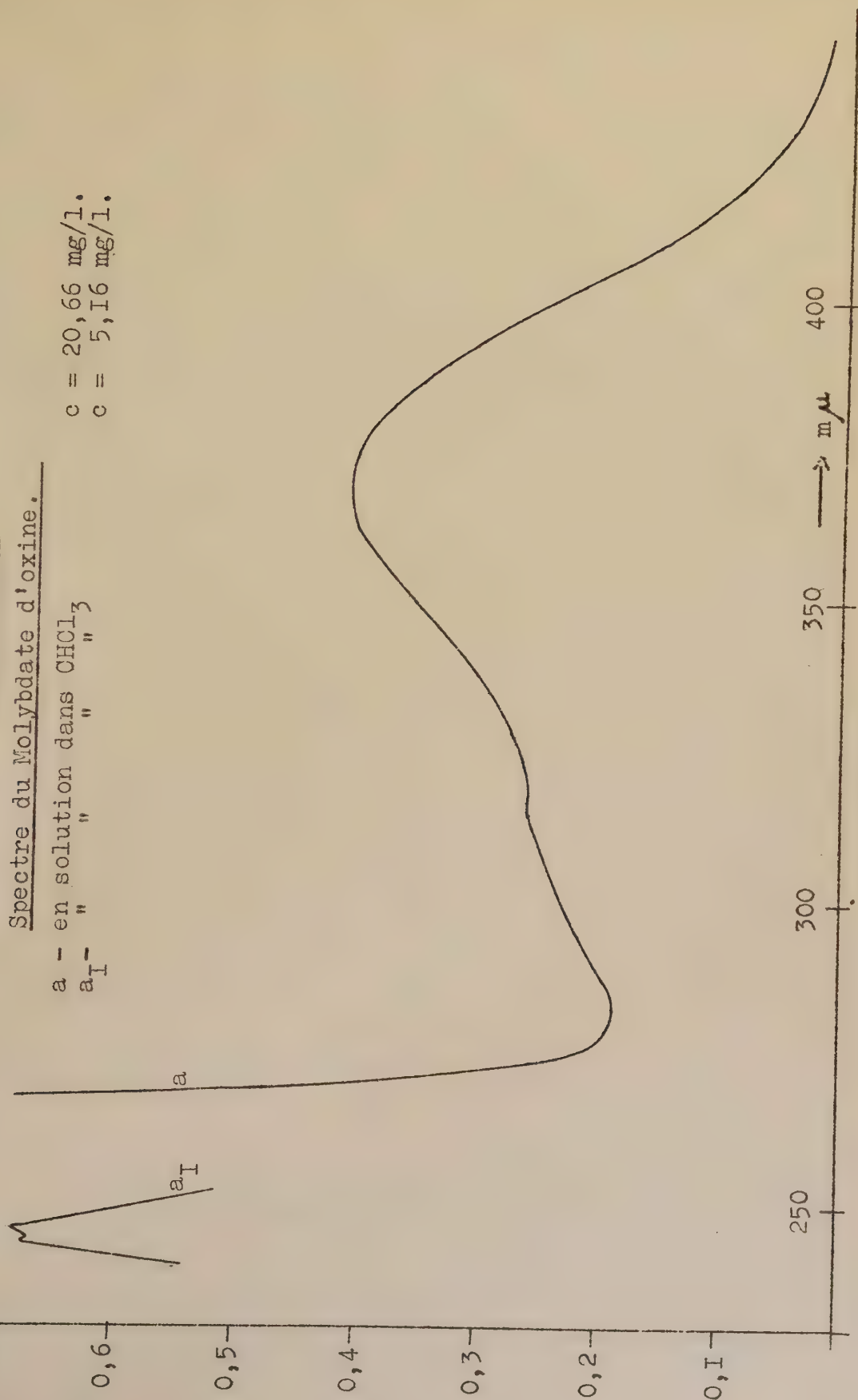
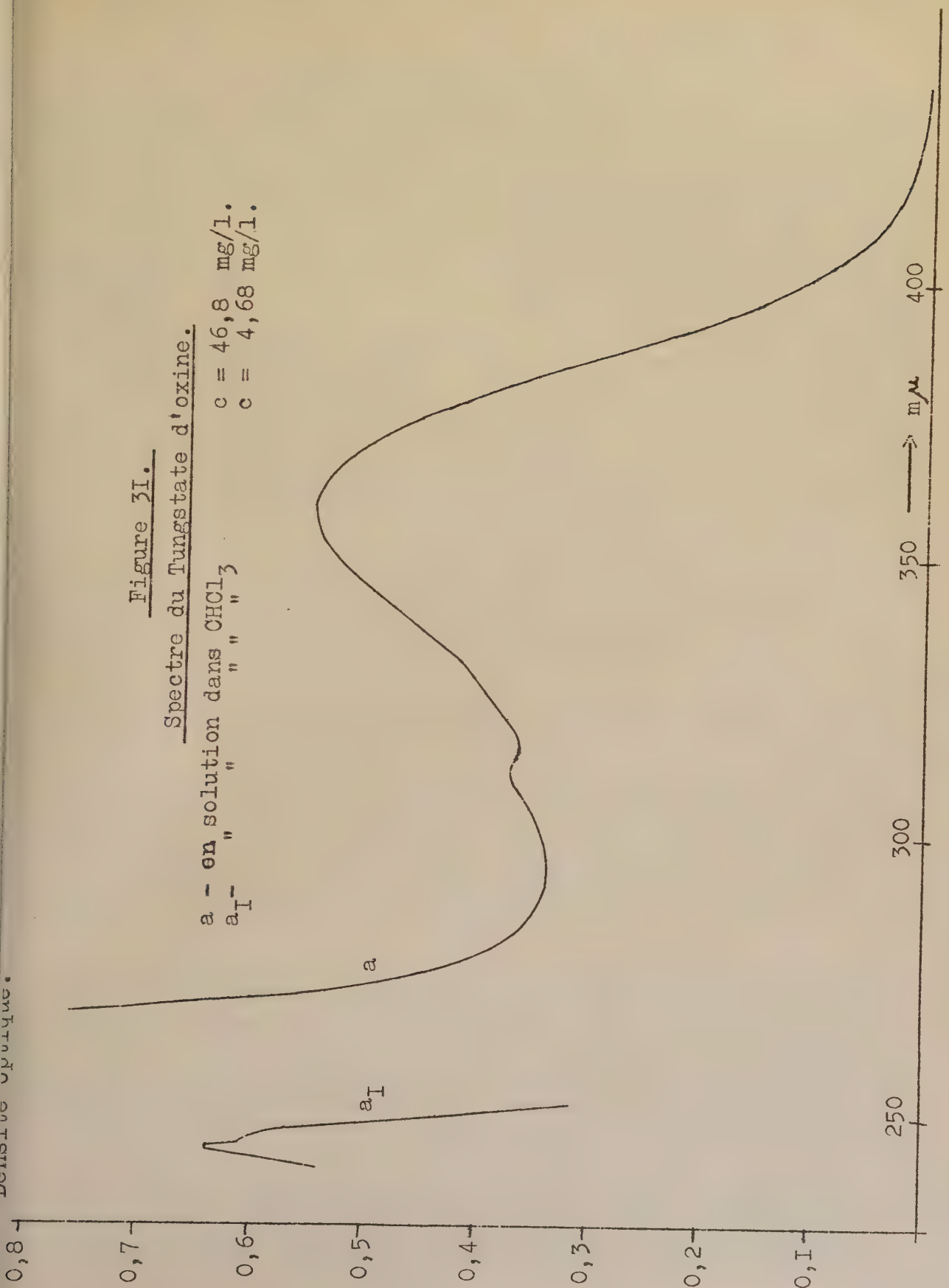




Figure 31.

Spectre du Tungstate d'oxine.

a - en solution dans  $\text{CHCl}_3$       c = 46,8 mg/l.  
 $a_I$  - " " " "      c = 4,68 mg/l.





T A B L E A U      X X V I I I .

| Titre milli-<br>molaire des<br>solutions. | $\lambda = 244 \text{ m}\mu$ | $\lambda = 311 \text{ m}\mu$ | $\lambda = 356-359 \text{ m}\mu$ |
|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
|                                           | C.E.M. ! C.E.E.              | C.E.M. ! C.E.E.              | C.E.M. ! C.E.E.                  |
| Tungstate<br>d'oxine                      | $10^{-3}$ ! $10^{-3}$        | $10^{-3}$ ! $10^{-3}$        | $10^{-3}$ ! $10^{-3}$            |
| 0,09245                                   | - ! -                        | 4,056 ! 2,028                | 5,949 ! 2,98                     |
| 0,0370                                    | - ! -                        | 4,651 ! 2,325                | 4,598 ! 2,30                     |
| 0,0185                                    | 69,01 ! 34,5                 | 5,084 ! 2,542                | 3,35 ! 1,67                      |
| Molybdate<br>d'oxine                      | $\lambda = 246 \text{ m}\mu$ | $\lambda = 316 \text{ m}\mu$ | $\lambda = 369 \text{ m}\mu$     |
| 0,1241                                    | - ! -                        | 4,577 ! 2,288                | 8,00 ! 4,00                      |
| 0,0496                                    | - ! -                        | 5,238 ! 2,619                | 8,32 ! 4,16                      |
| 0,0248                                    | 55,03 ! 27,0                 | 5,16 ! 2,58                  | 6,89 ! 3,45                      |

C. - REMARQUES ET CONCLUSIONS SUR L'EMPLOI  
DE L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE EN  
ANALYSE COLORIMETRIQUE.

La partie de notre travail exposée au chapitre V nous avait conduit à formuler certaines réserves sur l'emploi de l'oxine et de son dérivé méthylé en analyse gravimétrique et volumétrique. Puisque certains auteurs ont commencé à préconiser l'oxine comme réactif d'analyse colorimétrique durant les dernières années, pour le dosage de l'aluminium (71,72,73,74), du gallium (75), de l'indium (76) et du thallium (75), nous croyons utile d'apporter en guise de conclusion au présent chapitre, quelques considérations qui montreront que là encore il faut se garder de généraliser imprudemment.

Les dosages colorimétriques seront effectivement possibles pour un certain nombre d'oxinates dont la bande située entre 350 et 400  $\text{m}\mu$  suit généralement correctement la loi de BEER dans un certain domaine de concentrations. Les quelques résultats que nous avons obtenus s'ajoutant à ceux des auteurs signalés permettent de généraliser cette technique à la plupart des oxinates et méthyloxinates des cations bi et tripositifs.

Il y a lieu cependant de prendre, dans certains cas, des précautions indispensables car les solutions chloroformiques des oxinates sont souvent sensibles à la lumière. La décomposition photochimique des solutions d'oxinates de Ga, In, et Tl a



été en particulier étudiée par MOELLER & COHEN (69) qui conseillent d'obvier à cet inconvénient en travaillant à la lumière rouge et de conserver les préparations à l'obscurité. Nous avons nous-même constaté que les solutions d'oxinate de nickel subissent une décomposition analogue : les intensités des bandes à 310, 318 et 334 m $\mu$  augmentent avec le temps, en même temps qu'apparaissent des composés insolubles qui rendent toute mesure impossible. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pu donner le spectre de l'oxinate de nickel dans nos résultats.

D'autre part, nous avons constaté que, dans le cas du molybdène et du tungstène, les composés obtenus avec l'oxine ne suivent pas la loi de BEER en solution chloroformique, ils sont donc inutilisables en analyse colorimétrique. A plus forte raison en est-il de même pour le composé du vanadium dont le spectre ne manifeste plus de bande entre 300 et 400 m $\mu$ . Pour ce dernier on pourrait songer à utiliser la bande située à 245 m $\mu$ , mais ce n'est pas une région commode pour les spectrophotomètres usuels.

En conclusion, toute mise au point d'un dosage colorimétrique utilisant l'oxine ou ses dérivés devra donc comporter une étude minutieuse des bandes du spectre suivant correctement la loi de BEER ainsi qu'un examen des spectres en fonction du temps pour se protéger au besoin, d'une décomposition photochimique de la solution.

Il ne faut pas minimiser cette dernière cause d'erreur. L'évolution des chélates en solution commence à être bien connue; un phénomène peut être du même ordre et qui n'a pas été signalé à notre connaissance, c'est l'évolution même de l'oxine en solution alcaline que nous avons eu l'occasion d'examiner au point de vue spectral.

Nous avons préparé une solution  $0,15 \cdot 10^{-3}$  molaire en oxine dans la soude 0,01 N comme référence, après quelques minutes, puis après 5, 10 et 42 jours d'exposition à la lumière. Les différentes courbes ainsi obtenues sont rassemblées sur la figure 32.

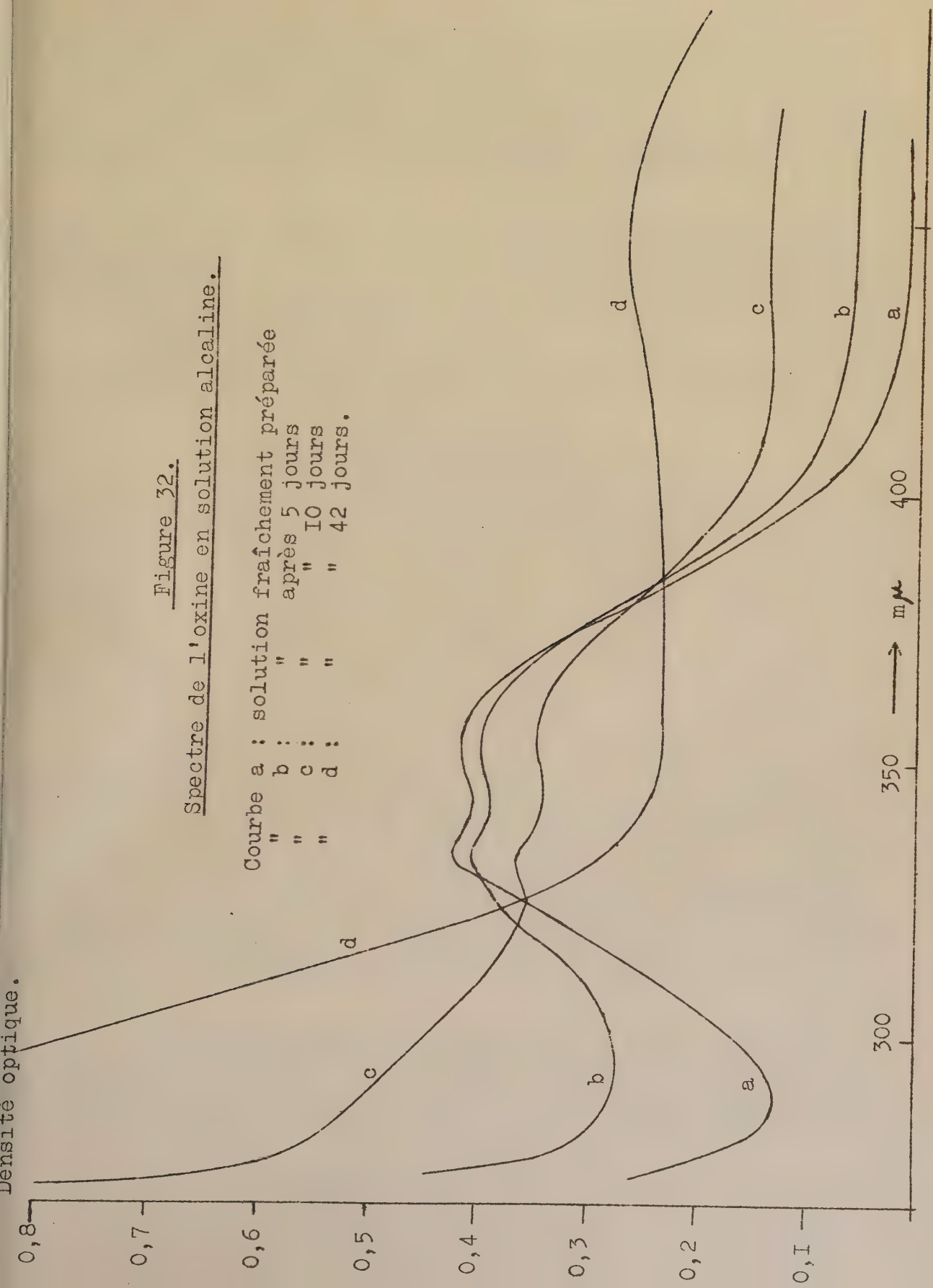
Le spectre de la solution fraîchement préparée (courbe a) est sensiblement le même que celui obtenu dans des conditions analogues par STONE & FRIEDMAN (8) : une bande très intense à 261 m $\mu$  suivie d'un minimum d'absorption vers 288 m $\mu$ , puis une bande assez étalée comportant un léger maximum à 334 m $\mu$  et un autre encore plus aplati vers 354 m $\mu$ . Après 5 jours d'exposition à la lumière, la solution brunit légèrement et son



Figure 32.

Spectre de l'oxine en solution alcaline.

Courbe a : solution fraîchement préparée  
 " b : " après 5 jours  
 " c : " 10 jours  
 " d : " 42 jours.





spectre (courbe b) s'est déjà déformé; le minimum d'absorption à  $288\text{ m}\mu$  est moins accusé cependant que la bande entre  $334$  et  $354\text{ m}\mu$  diminue d'intensité. Au bout de 10 jours (courbe c), le minimum à  $288\text{ m}\mu$  a complètement disparu tandis que les maxima à  $334$  et  $354\text{ m}\mu$  persistent encore mais avec une intensité encore diminuée; de plus, au delà de  $400\text{ m}\mu$  l'absorption a nettement augmentée.

Enfin, après 42 jours (courbe d) on n'observe plus de bande entre  $334$  et  $354\text{ m}\mu$  tandis que se dessine un léger maximum vers  $440\text{ m}\mu$ . De plus, le premier maximum s'est déplacé de  $260$  à  $265\text{ m}\mu$  et son intensité est notablement plus faible.

Les coefficients d'extinction moléculaires correspondant aux bandes de ces différents spectres sont rassemblés dans le tableau XXIX.

T A B L E A U XXIX.

| Maximum<br>d'absorption<br>$\text{m}\mu$ | Coefficient d'extinction moléculaire $10^{-3}$ |                  |                   |                   |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|                                          | Solution<br>initiale                           | après<br>5 jours | après<br>10 jours | après<br>42 jours |
| 334                                      | 2,832                                          | 2,738            | 2,449             | -                 |
| 354                                      | 2,805                                          | 2,684            | 2,329             | -                 |
| 440 - 450                                | 0,1                                            | 0,4              | 0,940             | 1,880             |

Ainsi, l'évolution d'une solution aqueuse d'oxine en milieu alcalin modifie considérablement son spectre d'absorption comme cela se produit pour les solutions chloroformiques de certains oxinates. S'agit-il de dégradations photochimiques analogues de la molécule ? il est assez prématuré de vouloir rapprocher ces phénomènes. Nous pouvons d'abord exclure une action de l'oxygène ou de gaz carbonique sur ces solutions alcalines car les spectres que nous avons retracés, pour les mêmes intervalles de temps, en utilisant des solutions préalablement dégazées et conservées sous atmosphère d'azote, sont identiques à ceux de la figure 32.

Il semble plus vraisemblable qu'il y ait, en milieu alcalin, évolution lente de la molécule d'oxine vers une forme plus stable ; peut-être la forme semi-quinonique de l'oxine prendrait-elle naissance très lentement à partir de la structure oxinate :





Ce n'est là qu'une suggestion, mais ce qui nous fait croire à une transposition moléculaire plutôt qu'à une dégradation de la molécule, c'est la présence de points isobestiques sur les spectres de la figure 27 : à 235 et à 385 m $\mu$ , la densité optique de la solution ne varie, en effet, pratiquement pas avec le temps.

Nous noterons par ailleurs que ce phénomène est irréversible. En effet, en maintenant à l'obscurité pendant 12 jours, la solution évoluée, on n'observe aucune modification de son spectre. Si, de plus, on revient en milieu acide pendant un moment et qu'ensuite on repasse en milieu alcalin pour effectuer le spectre d'absorption, on retrouve encore celui de la solution évoluée.



## CONCLUSIONS GENERALES.

-----:O=:-----

L'abondante littérature sur l'emploi des réactifs organiques et de la 8-hydroxyquinoléine (oxine) en particulier, aux fins analytiques les plus diverses (gravimétrie, volumétrie, colorimétrie ...) offre de grandes possibilités pour le dosage et la séparation des cations. Nous fiant aux indications données par les auteurs au sujet des domaines de pH de précipitation des oxinates, nous avons cru pouvoir résoudre très facilement un problème d'intérêt pratique évident : le dosage rapide et précis du vanadium dans l'aluminium. Nos premiers essais dans cette voie furent décevants : la séparation se révélait imparfaite et le composé peu soluble que l'oxine forme avec le vanadium n'avait pas exactement la composition que lui attribuait la littérature. Devant cet échec qui mettait en doute certaines données antérieures concernant l'emploi de l'oxine, nous avons tout naturellement été amené à reprendre une étude d'ensemble de ce réactif en nous efforçant de mettre en oeuvre des techniques physicochimiques permettant de passer rapidement en revue et avec une précision suffisante, la plupart des précipitations intéressant la chimie analytique.

La première partie de notre travail expérimental (chap. II) met à profit les ressources de l'analyse thermogravimétrique. Grâce à cette technique il était facile de préciser la composition et le degré d'hydratation des précipités d'oxinates métalliques obtenus par les méthodes classiques; leurs domaines de stabilité, ainsi que celui des composés anhydres, était de plus, aisément délimités. Cette étude fut, en outre, étendue aux chélates obtenus avec la méthyl-2-hydroxy-8-quinoléine ( $\alpha$ -méthyloxine) dont quelques auteurs avaient déjà signalé l'intérêt en tant que réactif analytique.

Sans revenir sur les inexactitudes que nous avons pu ainsi corriger, nous avons constaté que pour l'ensemble des chélates étudiés, les formules et les stabilités obéissent à des règles qui n'avaient pas été dégagées auparavant. Ainsi, tous les oxinates des cations bipoitifs précipitent dans les conditions habituelles à l'état de dihydrate, tandis que leurs méthyl-oxinates sont des monohydrates. La molécule d'eau de ces derniers s'élimine, par contre, toujours à une température légèrement



supérieure à celle de la déshydratation des oxinates. D'autre part, le domaine de stabilité des oxinates anhydres est plus étendu que celui des méthyloxinates correspondants.

Quant aux cations tripositifs susceptibles de coordonner trois molécules d'oxine ou de méthyloxine, ils conduisent à des précipités généralement exempts d'eau de cristallisation bien que leur séchage ne puisse être effectué complètement à la température ordinaire. Les oxinates ferrique et aluminique précipitent anhydres tandis que celui de  $Tl^{+3}$  donne encore un monohydrate peu stable d'ailleurs; les méthyloxinates de ces trois cations par contre, ne donnent pas d'hydrates.

D'une façon générale, le degré d'hydratation des oxinates et des méthyloxinates des cations bi et tripositifs confirme bien la notion d'empêchement stérique qui résulte de l'introduction d'un substituant méthyle au voisinage de l'azote dans la molécule d'oxine.

Passant ensuite à l'examen des oxinates de titane et de zirconium, nous avons pu nous rendre compte par analyse et thermogravimétrie, que les précipités obtenus dans les conditions de la littérature n'avaient pas les formules définies qu'on leur avait attribuées. Pour ces deux métaux, les précipités ont des compositions qui s'échelonnent entre  $M(OH)_2(C_9H_6NO)_2$  et  $MO(OH)_2$  en passant par  $MO(OH)(C_9H_6NO)$  où M désigne Ti ou Zr. En raison de cette composition variable des précipités, nous croyons utile de mettre en garde l'analyste sur l'emploi de l'oxine pour le dosage gravimétrique de ces métaux. CLAASSEN (77) signale ce fait dans le cas du zirconium. Il semble néanmoins possible de réaliser la précipitation d'un oxinate de titane de composition permettant un dosage volumétrique, en opérant en milieu tartrique ou citrique (78), mais les prescriptions rigoureuses qu'il importe alors de suivre diminuent l'intérêt de ce dosage en pratique analytique courante.

Si pour ces métaux du groupe IV les précipitations par l'oxine sont d'un intérêt analytique douteux, l'emploi de ce réactif redevient intéressant avec les métaux des groupes V et VI car nous retrouvons alors des précipités de composition définie. Dans le cas du vanadium, nous avons pu montrer que le précipité obtenu avec l'oxine avait pour formule  $VOOH(C_9H_6NO)_2$  et non pas  $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$  qu'indique la littérature : ce dernier ne se formant qu'à 240°. Ce composé ne semble pas cependant susceptible d'être utilisé en analyse gravimétrique ou volumétrique car l'étude systématique du dosage du vanadium sous forme d'oxinate que nous avons faite au chapitre V nous a montré que la



solubilité de ce précipité entraînait toujours une erreur de 1,5 à 2 % par défaut. En ce qui concerne la formule du composé obtenu avec le molybdène, nous avons également pu prouver qu'elle doit s'écrire  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$  et non pas, comme l'indique la littérature  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ ; ce dernier produit ne s'obtient, par élimination d'eau, que vers  $140^\circ$ . Par contre, avec le tungstène, c'est bien  $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$  qui précipite directement.

Nous avons également étudié, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'à présent, les précipitations des métaux des groupes IV, V et VI par la méthyloxine. Ceci nous a révélé une différence de comportement entre l'oxine et son dérivé méthylé beaucoup plus marquée que lors de la précipitation des cations bi et tripositifs. Les conclusions de cette partie de notre étude thermogravimétrique complétées par celles des courbes potentiométriques du chapitre IV, nous ont alors conduit à admettre que le mécanisme de précipitation par l'oxine ou la méthyloxine des solutions de vanadium, molybdène et tungstène diffère notablement de celui des cations bi et tripositifs : les composés ne doivent plus être, en effet, considérés comme des oxinates ou des méthyl-oxinates, mais comme des vanadates, molybdates et tungstates d'oxine ou de méthyloxine.

Le chapitre III de notre travail a été consacré aux conditions de précipitation des oxinates et des méthyl-oxinates des cations bi et tripositifs. Après avoir vérifié sommairement les constantes des couples acide-base de l'oxine et de la méthyl-oxine déjà indiquées dans la littérature, nous avons fait une étude potentiométrique de la précipitation des chélates ce qui nous a permis de préciser, mieux que dans les travaux antérieurs, les pH d'apparition de ces précipités ainsi que les domaines d'insolubilisation maximum. Nous avons pu en déduire des valeurs de produit de solubilité qui n'ont aucunement la prétention d'être des données thermodynamiques précises analogues à celles qu'a déterminées, par exemple, NÄSÄNEN (79) pour les oxinates alcalino-terreux. Néanmoins, ces données approchées permettent de se faire une idée d'ensemble des solubilités des différents oxinates et méthyl-oxinates et de les comparer avec celles d'autres précipités utilisables en analyse. Nous avons pu ainsi faire remarquer que, d'une manière générale, l'ordre de solubilité décroissante est, à quelques exceptions près, le même pour les oxinates, les méthyl-oxinates, les sulfures, les hydroxydes, les quinaldates et les anthranilates. La solubilité des oxinates et méthyl-oxinates des cations bipositifs se situe entre celle des sulfures et celle des hydroxydes tandis que les chélates des acides quinaldique et anthranilique sont nettement plus solubles



que ceux de l'oxine et de la méthylloxine. Enfin, les produits de solubilité des méthylloxinates sont du même ordre de grandeur que ceux des oxinates correspondants; on peut donc en conclure que, pour la précipitation des cations usuels, l'introduction du groupement  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  de l'atome d'azote dans l'oxine n'accroît pas la sensibilité de ce réactif, bien que sa sélectivité puisse être améliorée puisque la méthylloxine ne précipite plus l'aluminium.

Parmi les conclusions du chapitre III pouvant intéresser l'analyste, nous retiendrons encore le tracé des courbes de précipitation en fonction du pH permettant de prévoir les conditions dans lesquelles on peut espérer pouvoir effectuer des séparations quantitatives au moyen de l'oxine et de la méthylloxine.

Le chapitre V comporte une étude critique de l'emploi de l'oxine pour le dosage du vanadium et pour la séparation molybdène-tungstène. L'échec de ces tentatives est instructif en ce sens qu'il incite à une certaine prudence dans l'emploi d'un réactif dont la littérature a souvent exagéré l'universalité. Sans vouloir minimiser les grandes possibilités de l'oxine en chimie analytique nous croyons devoir faire remarquer qu'elle ne permet pas de doser, avec précision, tous les métaux qu'elle précipite (cas du vanadium, du titane, du zirconium); d'autre part, sur la foi de données incomplètes ou trop approchées, des séparations peuvent être imaginées sur le papier mais une étude expérimentale serrée infirme ces prévisions comme ce fut le cas, par exemple, pour nos essais de séparation molybdène-tungstène.

Notre travail se termine par un sixième chapitre qu'il faut considérer comme une brève allusion à l'emploi de l'oxine et de son dérivé méthylé en analyse colorimétrique. Les bandes d'absorption que présentent les solutions d'oxine ou d'oxinates dans l'ultra-violet ont fourni des renseignements intéressants sur la structure des cycles chélatés en solution mais elles furent aussi utilisées depuis une dizaine d'années à des fins analytiques. Il y a probablement, dans ce dernier but, un domaine fécond à explorer, mais l'étude systématique des spectres reste encore à faire. Nous nous sommes contenté d'examiner les solutions chloroformiques de quelques composés formés par l'oxine et la méthylloxine avec les métaux de différentes familles. Nous avons constaté que les oxinates et les méthylloxinates des métaux tels que Al, Zn, Ni présentent en solution, une bande d'absorption située entre 350 et 400  $\text{m}\mu$  d'une intensité convenable et suivant correctement la loi de BEER dans un large domaine de concentrations. On peut donc, en général, envisager des dosages



colorimétriques de cations bi et tripositifs si l'on dispose d'un spectrophotomètre travaillant dans le proche ultra-violet; on sait qu'une telle technique a déjà fait ses preuves pour les cations du groupe de l'aluminium. Il n'en va plus de même pour les métaux des colonnes V et VI du tableau périodique : les solutions chloroformiques de leurs composés avec l'oxine ne suivent plus correctement la loi de BEER (Mo, W) ou ne donnent plus de bandes d'absorption dans la région intéressante (V).

Nous avons enfin insisté sur le fait que les solutions d'oxinates ont tendance à subir une décomposition photochimique plus ou moins rapide et que leurs spectres d'absorption peuvent se modifier ainsi de façon considérable avec le temps. Il sera donc toujours recommandé de travailler en lumière rouge ou diffuse et de conserver les solutions le moins possible, ou du moins à l'obscurité.

---



B I B L I O G R A P H I E .

-----=:O=:-----

- (1) F. HAHN, Z. angew. Chem. 39 (1926), 1198.  
 (2) R. BERG, J. Prakt Chem. 115 (1927), 178-185.  
 (3) R. BERG, Die analytische Verwendung von  
 o-oxychinolin ("Oxin") und Seiner  
 Derivate 2 ed. Stuttgart, 1938.  
 (4) J.F. FLAGG, Organic Reagents used in gravime-  
 tric and volumetric analysis.  
 Interscience Publishers N.Y.  
 p. 157 à 189 (1948).  
 (5) W. PRODINGER, Organic Reagents used in Quanti-  
 tative Inorganic Analysis. Tra-  
 duit en anglais par S. HOLMES.  
 Elsevier Publishing N.Y. 1940,  
 pages 103-112.  
 (6) F.J. WELCHER, Organic analytical Reagents.  
 D. Van Nostrand Co N.Y. 1947,  
 vol. I, pages 264-356.  
 (7) HOPKIN & WILLIAM, Organic Reagents for Metals and  
 for certain acid radicals. London  
 1944, pages 75 à 97.  
 (8) K.G. STONE & L. FRIEDMAN, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 209.  
 (9) F. PIRRONE, Gazz. Chim. Ital. 66 (1936), 518.  
 (10) G. CARONNA & SANSONNI, Gazz. Chim. Ital. 69 (1939), 24.  
 (11) H. & M. SCHENKEL-RUDIN, Helv. Chim. Acta 27 (1944), 1456.  
 (12) J.P. PHILLIPS & L.L. MERRITT, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 410.  
 (13) " " " " " 71 (1949), 3984.  
 (14) M. SEGUIN, Bull. Soc. Chim. 13 (1947), 566.  
 (15) J.P. PHILLIPS, W.H. HUBER, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 630.  
 J.W. CHUNG & L.L. MERRITT, Anal. Chim. Acta I (1947), 260.  
 (16) S. LACROIX, J. Chem. Soc. 97 (1910), 1119.  
 (17) J.J. FOX, J. Chem. Soc. Japan 54 (1933), 725,  
 " " " " 56 (1935), 314,  
 Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ. 26  
 (1937), 391,  
 Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ. 26  
 (1938), 418.  
 (19) H.R. FLECK & A.M. WARD, Analyst 58 (1933), 388.  
 (20) H.R. FLECK, " 62 (1937), 378.



- (21) H.V. MOYER & W.J. REMINGTON, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10  
(1938), 212.
- (22) T. MOELLER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15  
(1943), 270.
- (23) R. NIERICKER & W.D. TREADWELL, Helv. Chim. Acta 29 (1946), 1472.
- (24) J.P. NIELSEN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11  
(1939), 649.
- (25) L. GERBER, R.I. CLAASSEN, & C.S. BORUFF, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14  
(1942), 658.
- (26) L.D. RASKIN, Zavodskaya Lab. 5 (1936), 1129.
- (27) L.D. RASKIN & I.F. DROZD, " " 5 (1936), 807.
- (28) C.L. HOAGLAND, J. Biol. Chem. 136 (1940), 543.
- (29) M. TEITELBAUM, Z. anal. Chem. 82 (1930), 366.
- (30) S. YOSHIMATU, Tôhoku, J. Exp. Med. 22 (1934)  
263.
- (31) F. ALTEN, H. WEILAND & H. LOOFMANN, Z. angew. Chem. 46 (1933), 668 &  
697.
- (32) O. SCHANS, Mikrochem. 25, (1938), 16.
- (33) M. JAVILLIER & J. LAVOLLAY, Bull. Soc. Chim. Biol. 16 (1934)  
1531.
- (34) J. LAVOLLAY, Bull. Soc. Chim. Biol. 17 (1935)  
432.
- (35) C.P. SIDERIS, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12  
(1940), 232.
- (36) W.S. HOFFMAN, J. Biol. Chem. 118 (1937), 37.
- (37) R. WOLF, C.R. Soc. Biol. 127 (1938), 1445.
- (38) G. GUTZEIT & R. MONNIER, Helv. Chim. Acta 16 (1933), 233.
- (39) G. GUTZEIT & R. MONNIER, " " " 16 (1933), 478.
- (40) T. BOYD, E.F. DEGERING & R.N. SHREVE, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10  
(1938), 606.
- (41) R. SPECKLIN, Thèse Université LYON, 1949.
- (42) L.L. MERRITT & J.K. WALKER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16  
(1944), 387.
- (43) H. IRVING, E. BUTLER & M. RING, J. Chem. Soc. (1949), 1489.
- (44) S. PELTIER & C. DUVAL, Anal. Chim. Acta 1 (1947), 353.
- (45) M. BORREL & R. PÂRIS, " " " 4 (1950), 267.
- (46) M. BORREL & R. PÂRIS, " " " 5 (1951), 573.
- (47) R. BERG & M. TEITELBAUM, Z. anal. Chem. 81 (1930), 1.
- (48) G. BALANESCU, " " " 101 (1935), 101.
- (49) L. DUCRET, Bull. Soc. Chim. 12 (1945), 880.
- (50) P.E. WENGER, D. MONNIER & F. JACCARD, Helv. Chim. Acta 33 (1950), 551.
- (51) F.S. TINOVSKAYA, Zhur. Anal. Khim. 5 (1950), 345.
- (52) J.P. PHILLIPS & H.P. PRICE, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 4414.
- (53) J.P. PHILLIPS & F.J. O'HARA, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 583.



- (54) G. CHARLOT & R. GAUGUIN Les Méthodes d'analyse des Réac-  
tions en solution. Ed. Masson,  
1951.
- (55) H. GOTO, J. Chem. Soc. Japan 55 (1934),  
1156.
- (56) J.F. FLAGG & F.T. McGLURE, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 2346.
- (57) R. MONTEQUI & M. GALLEGU, Anales Soc. Espan. fis. quim. 32  
(1934), 134.
- (58) G. CARPENI & P. SOUCHAY, J. Chim. Phys. 42 (1945), 149.
- (59) H.D.K. DREW & F.G. DUNTON, J. Chem. Soc. (1940), 1064.
- (60) E.B. SANDELL, Colorimetric determination of  
traces of metals. Inters. Publis-  
hers Inc. 1944, p. 440.
- (60bis) " Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8  
(1936), 336.
- (61) G. CHARLOT & D. BEZIER, Méthodes modernes d'analyse  
quantitative. Masson, 2 éd.  
p. 180.
- (62) G. BANALESCU, Ann. Chim. Analyt. 12, (1930),  
259.
- (63) W. GEILMANN & F. WEIBKE, Z. anorg. Chem. 199 (1931), 347.
- (64) W. HARTMANN, Z. Anal. Chem. 83 (1931), 470.
- (65) Z.S. MUKHINA, Zavodskaya Lab. 3 (1935), 1075.
- (66) Z.S. MUKHINA, " " 7 (1938), 407.
- (67) S. HALBERSTADT, C.R. 205, (1937), 987.
- (68) S. HALBERSTADT, Z. anal. Chem. 92 (1933), 86.
- (69) T. MOELLER & A.J. COHEN, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 3546.
- (70) G.W. EWING & E.A. STECK, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2181.
- (71) T. MOELLER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15  
(1943), 346.
- (72) GENTRY & SHERRINGTON, Analyst 71 (1946), 432.
- (73) PARKS & LYKKEN, Anal. Chem. 20 (1948), 1102.
- (74) S.E. WIBERLEY & L.G. BASSETT, " " 21 (1949), 609.
- (75) T. MOELLER & A.J. COHEN, " " 22 (1950), 686.
- (76) T. MOELLER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15  
(1943), 270.
- (77) A. CLAASSEN, in "Handbuch der Analytischen  
Chemie von FRESSENIUS und JANDER,  
Springer Verlag 1950", p. 242.
- (78) A. CLAASSEN & J. VISSER, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 60  
(1941), 715.
- (79) R. NÄSÄNEN, Act. Chem. Scandin. 5 (1951) 1293  
et 6 (1952) 352.

*[The page contains extremely faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side. The text is organized into two main columns.]*

T A B L E    d e s    M A T I E R E S .

Page :

|                    |   |
|--------------------|---|
| INTRODUCTION ..... | I |
|--------------------|---|

CHAPITRE I.

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'OXINE ET L'<math>\alpha</math>METHYLOXINE</u> |    |
| <u>ET LEURS APPLICATIONS ANALYTIQUES</u> .....                            | 4  |
| A. - <u>OXINE</u> .....                                                   | 4  |
| B. - <u>METHYLOXINE</u> .....                                             | 11 |

CHAPITRE II.

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| <u>ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES OXINATES ET DES</u> |    |
| <u>METHYLOXINATES</u> .....                            | 13 |
| A. - <u>APPAREIL ET TECHNIQUES UTILISEES</u> .....     | 14 |
| 1) Thermobalance .....                                 | 14 |
| 2) Mode opératoire .....                               | 15 |
| B. - <u>ETUDE DES OXINATES</u> .....                   | 15 |
| 1) Préparation .....                                   | 15 |
| 2) Résultats .....                                     | 16 |
| $\alpha$ ) Oxinates des cations bi et trivalents       | 17 |
| $\beta$ ) Oxinates des métaux des groupes              |    |
| IV, V et VI .....                                      | 21 |
| C. - <u>ETUDE DES METHYLOXINATES</u> .....             | 25 |
| 1) Préparation .....                                   | 25 |
| 2) Résultats .....                                     | 25 |
| $\alpha$ ) Méthyloxinates des cations bi et            |    |
| trivalents .....                                       | 25 |
| $\beta$ ) Méthyloxinates des métaux des grou-          |    |
| pes V et VI .....                                      | 26 |



D. - CONCLUSIONS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 31

CHAPITRE III.

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| <u>DOMAINES DE PRECIPITATION ET PRODUITS DE SOLUBILITE</u> |    |
| <u>DES OXINATES ET METHYLOXINATES DES CATIONS BI et</u>    |    |
| <u>TRIPOSITIFS</u> .....                                   | 33 |
| A. - <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> .....                | 34 |
| 1) Solutions utilisées .....                               | 34 |
| 2) Appareillage .....                                      | 34 |
| α) Les électrodes .....                                    | 34 |
| β) La cellule de mesure .....                              | 34 |
| γ) Etalonnage du pH .....                                  | 35 |
| B. - <u>NEUTRALISATION ET CONSTANTES D'IONISATION</u>      |    |
| <u>DE L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE</u> .....               | 35 |
| C. - <u>PRECIPITATION DES OXINATES</u> .....               | 38 |
| 1) Précipitation de l'oxinate de Zinc .....                | 38 |
| 2) Précipitation des oxinates de Cd, Mn,<br>Ni et Co ..... | 39 |
| 3) Précipitation de l'oxinate de Mg .....                  | 39 |
| 4) Précipitation de l'oxinate de Al .....                  | 40 |
| D. - <u>PRECIPITATION DES METHYLOXINATES</u> .....         | 45 |
| E. - <u>PRODUITS DE SOLUBILITE DES OXINATES ET</u>         |    |
| <u>METHYLOXINATES</u> .....                                | 48 |
| 1) Mode opératoire .....                                   | 48 |
| 2) Principe de calcul .....                                | 49 |
| 3) Résultats .....                                         | 50 |



# CHAPITRE IV.

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>ETUDE DE LA PRECIPITATION DU VANADIUM, DU MOLYBDENE,</u><br><u>ET DU TUNGSTENE PAR L'OXINE ET LA METHYLOXINE.....</u> | 57 |
| A. - <u>COURBE DE PRECIPITATION DU VANADIUM PAR</u><br><u>L'OXINE .....</u>                                              | 58 |
| B. - <u>COURBE DE PRECIPITATION DU VANADIUM PAR LA</u><br><u>METHYLOXINE.....</u>                                        | 62 |
| C. - <u>COURBE DE PRECIPITATION DU MOLYBDENE PAR</u><br><u>L'OXINE.....</u>                                              | 64 |
| D. - <u>COURBE DE PRECIPITATION DU MOLYBDENE PAR LA</u><br><u>METHYLOXINE.....</u>                                       | 66 |
| E. - <u>COURBE DE PRECIPITATION DU TUNGSTENE PAR</u><br><u>L'OXINE.....</u>                                              | 68 |
| F. - <u>CONCLUSIONS .....</u>                                                                                            | 70 |

# CHAPITRE V.

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>QUELQUES REMARQUES SUR L'EMPLOI DE L'OXINE ET DE LA</u><br><u>METHYLOXINE EN CHIMIE ANALYTIQUE .....</u> | 72 |
| A. - <u>ETUDE CRITIQUE DU DOSAGE DU VANADIUM PAR</u><br><u>L'OXINE ET LA METHYLOXINE .....</u>              | 73 |
| 1) Précipitation du vanadium par l'oxine .....                                                              | 73 |
| ) Mode opératoire .....                                                                                     | 73 |
| ) Résultats .....                                                                                           | 73 |
| ) Solubilité du précipité .....                                                                             | 76 |
| ) Essais de dosage volumétrique du préci-<br>pité par bromatométrie .....                                   | 78 |
| 2) Précipitation du vanadium par la méthyloxine                                                             | 80 |
| 3) Conclusions .....                                                                                        | 81 |

• • • • •

• • •

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| B. - <u>ESSAIS DE SEPARATION MOLYBDENE-TUNGSTENE</u><br><u>PAR L'OXINE</u> .....     | 82 |
| 1) Précipitation dans les conditions<br>habituelles .....                            | 82 |
| 2) Précipitation effectuée à la température<br>ordinaire .....                       | 85 |
| 3) Précipitation en présence de complexants .....                                    | 89 |
| 4) Conclusions .....                                                                 | 89 |
| C. - <u>NOTE SUR LA RECUPERATION DE L'OXINE ET DE</u><br><u>LA METHYLOXINE</u> ..... | 90 |

## CHAPITRE VI.

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET DE QUELQUES COMPOSES DE</u><br><u>L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE</u> .....                            | 92  |
| A. - <u>TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u> .....                                                                                             | 93  |
| B. - <u>RESULTATS</u> .....                                                                                                           | 93  |
| 1) Spectres de l'oxine et de la méthyloxine<br>en solution chloroformique .....                                                       | 93  |
| 2) Spectre de l'oxinate d'aluminium .....                                                                                             | 94  |
| 3) Spectre de l'oxinate de zinc .....                                                                                                 | 97  |
| 4) Spectres des méthyloxinates de zinc et<br>de nickel .....                                                                          | 97  |
| 5) Spectres des vanadate, molybdate et<br>tungstate d'oxine .....                                                                     | 99  |
| C. - <u>REMARQUES ET CONCLUSIONS SUR L'EMPLOI DE</u><br><u>L'OXINE ET DE LA METHYLOXINE EN ANALYSE</u><br><u>COLORIMETRIQUE</u> ..... | 105 |
| <u>CONCLUSIONS GENERALES</u> .....                                                                                                    | 110 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....                                                                                                            | 115 |
| <u>TABLE des MATIERES</u> .....                                                                                                       | 118 |



DEUXIEME THESE.

-----=:o:-----

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

-----=:o:-----

LES PROPRIETES PHYSICOCHEMQUES DE L'ACIDE  
CYANHYDRIQUE EN RELATION AVEC SON POUVOIR  
SOLVANT ET IONISANT .

-----=:o:-----

Lu et accepté.

Les Membres du Jury :

M.M. M. PRETTE

R. PARIS

J. COLONGE.

Vu et approuvé.

Le Doyen de la Faculté

des Sciences

de LYON,

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer.

LYON, le 23 OCTOBRE 1952.

Le Recteur de l'Académie,  
Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX.

PROPOSITIONS

PROPOSITIONS

LES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DE L'ACIDE  
CYANHYDRIQUE EN RELATION AVEC SON MOUVEMENT  
SOLVANT ET IONISANT.

En et approuvé.  
Le Docteur de la Faculté  
des Sciences  
de Lyon.  
R. MOULIN.

En et approuvé.  
Les Docteurs de la Faculté  
de Lyon.  
R. MOULIN.  
J. COLLE.

En et approuvé le 22 octobre 1922.  
Le Docteur de la Faculté,  
Président du Conseil de l'Université,  
A. ALLIER.



